УДК 530.1(075.8)
ББК 22.31
Л 22

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. **Курс теоретической физики:** Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. III. **Квантовая механика (нерелятивистская теория)**. — 6-е изд., испр. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. — 800 с. — ISBN 5-9221-0530-2.

Шестое издание третьего тома курса теоретической физики, заслужившего широкую известность в нашей стране и за рубежом. Книга содержит систематическое изложение основ нерелятивистской квантовой механики и наиболее существенные приложения теории к разнообразным физическим задачам.

Для студентов старших курсов физических специальностей вузов, а также аспирантов и научных работников, специализирующихся в области теоретической физики.

Учебное издание

ЛАНДАУ Лев Давидович
ЛИФШИЦ Евгений Михайлович

КУРС ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Том III

Квантовая механика (нерелятивистская теория)

Редактор *Д.А. Миртова*
Оригинал-макет: *В.В. Худяков*

ЛР № 071930 от 06.07.99. Подписано в печать 26.07.04. Формат 60×90/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 50. Уч.-изд. л. 48.
Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru
http://www.fml.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов в ПФ «Полиграфист»
160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3
Тел.: (8172) 72-55-31, 72-61-75, факс: (8172) 72-60-72
E-mail: form.pfp@votel.ru http://www.vologda/~pfpv

ISBN 5-9221-0530-2
9 785922 105309

ISBN 5-9221-0530-2

© ФИЗМАТЛИТ, 2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора к четвертому изданию 9
Предисловие к третьему изданию 9
Из предисловия к первому изданию 10
Некоторые обозначения 12

Глава I. **Основные понятия квантовой механики**

1. Принцип неопределенности 13
2. Принцип суперпозиции 19
3. Операторы 22
4. Сложение и умножение операторов 28
5. Непрерывный спектр 32
6. Предельный переход 37
7. Волновая функция и измерения 39

Глава II. **Энергия и импульс**

8. Гамильтониан 44
9. Дифференцирование операторов по времени 45
10. Стационарные состояния 47
11. Матрицы 51
12. Преобразование матриц 57
13. Гейзенберговское представление операторов 60
14. Матрица плотности 61
15. Импульс 65
16. Соотношения неопределенности 70

Глава III. **Уравнение Шредингера**

17. Уравнение Шредингера 74
18. Основные свойства уравнения Шредингера 77
19. Плотность потока 81
20. Вариационный принцип 84
21. Общие свойства одномерного движения 87
22. Потенциальная яма 91
23. Линейный осциллятор 95
24. Движение в однородном поле 103
25. Коэффициент прохождения 105

Глава IV. **Момент импульса**

26. Момент импульса 112
27. Собственные значения момента 116
28. Собственные функции момента 121
29. Матричные элементы векторов 124
30. Четность состояния 129
31. Сложение моментов 132

Глава V. **Движение в центрально-симметричном поле**

32. Движение в центрально-симметричном поле 136
33. Сферические волны 140
34. Разложение плоской волны 147

35. Падение частицы на центр 150
36. Движение в кулоновом поле (сферические координаты) . . . 154
37. Движение в кулоновом поле (параболические координаты) . 166

Глава VI. **Теория возмущений**

38. Возмущения, не зависящие от времени 171
39. Секулярное уравнение 177
40. Возмущения, зависящие от времени 182
41. Переходы под влиянием возмущения, действующего в течение конечного времени 186
42. Переходы под влиянием периодического возмущения 193
43. Переходы в непрерывном спектре 196
44. Соотношение неопределенности для энергии 199
45. Потенциальная энергия как возмущение 203

Глава VII. **Квазиклассический случай**

46. Волновая функция в квазиклассическом случае 208
47. Граничные условия в квазиклассическом случае 212
48. Правило квантования Бора–Зоммерфельда 215
49. Квазиклассическое движение в центрально-симметричном поле 222
50. Прохождение через потенциальный барьер 226
51. Вычисление квазиклассических матричных элементов 232
52. Вероятность перехода в квазиклассическом случае 239
53. Переходы под влиянием адиабатических возмущений 244

Глава VIII. **Спин**

54. Спин 249
55. Оператор спина 254
56. Спиноры 258
57. Волновые функции частиц с произвольным спином 262
58. Оператор конечных вращений 269
59. Частичная поляризация частиц 275
60. Обращение времени и теорема Крамерса 277

Глава IX. **Тождественность частиц**

61. Принцип неразличимости одинаковых частиц 281
62. Обменное взаимодействие 285
63. Симметрия по отношению к перестановкам 290
64. Вторичное квантование. Случай статистики Бозе 298
65. Вторичное квантование. Случай статистики Ферми 305

Глава X. **Атом**

66. Атомные уровни энергий 309
67. Состояния электронов в атоме 311
68. Водородоподобные уровни энергии 315
69. Самосогласованное поле 317
70. Уравнение Томаса–Ферми 321
71. Волновые функции внешних электронов вблизи ядра 328
72. Тонкая структура атомных уровней 329
73. Периодическая система элементов Менделеева 334
74. Рентгеновские термы 343
75. Мультипольные моменты 345
76. Атом в электрическом поле 350
77. Атом водорода в электрическом поле 355

Г л а в а XI. **Двухатомная молекула**

78. Электронные термы двухатомной молекулы 367
79. Пересечение электронных термов 370
80. Связь молекулярных термов с атомными 374
81. Валентность 378
82. Колебательная и вращательная структуры синглетных термов двухатомной молекулы 386
83. Мультиплетные термы. Случай a 392
84. Мультиплетные термы. Случай b 397
85. Мультиплетные термы. Случаи c и d 401
86. Симметрия молекулярных термов 404
87. Матричные элементы для двухатомной молекулы 408
88. **Λ**-удвоение 412
89. Взаимодействие атомов на далеких расстояниях 416
90. Предиссоциация 420

Г л а в а XII. **Теория симметрии**

91. Преобразования симметрии 433
92. Группы преобразований 436
93. Точечные группы 441
94. Представления групп 449
95. Неприводимые представления точечных групп 459
96. Неприводимые представления и классификация термов . . . 463
97. Правила отбора для матричных элементов 466
98. Непрерывные группы 471
99. Двузначные представления конечных точечных групп 476

Г л а в а XIII. **Многоатомные молекулы**

100. Классификация молекулярных колебаний 481
101. Колебательные уровни энергии 488
102. Устойчивость симметричных конфигураций молекулы 491
103. Квантование вращения волчка 498
104. Взаимодействие колебаний и вращения молекулы 508
105. Классификация молекулярных термов 514

Г л а в а XIV. **Сложение моментов**

106. $3j$-символы 523
107. Матричные элементы тензоров 532
108. $6j$-символы 536
109. Матричные элементы при сложении моментов 543
110. Матричные элементы для аксиально-симметричных систем . 546

Г л а в а XV. **Движение в магнитном поле**

111. Уравнение Шредингера в магнитном поле 550
112. Движение в однородном магнитном поле 554
113. Атом в магнитном поле 559
114. Спин в переменном магнитном поле 568
115. Плотность тока в магнитном поле 570

Г л а в а XVI. **Структура атомного ядра**

116. Изотопическая инвариантность 572
117. Ядерные силы 578
118. Модель оболочек 583
119. Несферические ядра 593
120. Изотопическое смещение 600

121. Сверхтонкая структура атомных уровней 602
122. Сверхтонкая структура молекулярных уровней 606

Глава XVII. **Упругие столкновения**

123. Общая теория рассеяния 609
124. Исследование общей формулы 614
125. Условие унитарности для рассеяния 617
126. Формула Борна 622
127. Квазиклассический случай 630
128. Аналитические свойства амплитуды рассеяния 635
129. Дисперсионное соотношение 642
130. Амплитуда рассеяния в импульсном представлении 645
131. Рассеяние при больших энергиях 649
132. Рассеяние медленных частиц 657
133. Резонансное рассеяние при малых энергиях 666
134. Резонанс на квазидискретном уровне 674
135. Формула Резерфорда 680
136. Система волновых функций непрерывного спектра 684
137. Столкновения одинаковых частиц 689
138. Резонансное рассеяние заряженных частиц 692
139. Упругие столкновения быстрых электронов с атомами 697
140. Рассеяние при спин-орбитальном взаимодействии 702
141. Полюсы Редже 708

Глава XVIII. **Неупругие столкновения**

142. Упругое рассеяние при наличии неупругих процессов 716
143. Неупругое рассеяние медленных частиц 723
144. Матрица рассеяния при наличии реакций 726
145. Формулы Брейта и Вигнера 730
146. Взаимодействие в конечном состоянии при реакциях 739
147. Поведение сечений вблизи порога реакции 742
148. Неупругие столкновения быстрых электронов с атомами . . . 749
149. Эффективное торможение 759
150. Неупругие столкновения тяжелых частиц с атомами 764
151. Рассеяние нейтронов 767
152. Неупругое рассеяние при больших энергиях 772

Математические дополнения

a. Полиномы Эрмита 779
b. Функция Эйри 781
c. Полиномы Лежандра 784
d. Вырожденная гипергеометрическая функция 787
e. Гипергеометрическая функция 792
f. Вычисление интегралов с вырожденными гипергеометрическими функциями 794

Предметный указатель 799

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

В настоящем издании «Квантовой механики» исправлены опечатки и неточности, замеченные с момента выхода третьего издания. Внесены также небольшие уточнения и добавлено несколько задач.

Я благодарен всем читателям книги, сообщившим мне свои замечания.

Май 1988 г. *Л. Л. Питаевский*

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Предыдущее издание этого тома было последней книгой, над которой мне довелось работать совместно с моим учителем Л. Д. Ландау. Произведенная в то время переработка и дополнение книги были весьма значительными и коснулись всех ее глав.

Естественно, что для этого нового издания потребовалась существенно меньшая переработка. Тем не менее добавлено (в том числе в виде задач) заметное количество нового материала: он относится как к результатам последних лет, так и к тем из более старых результатов, которые в последнее время привлекли к себе повышенное внимание.

Феноменальное владение Львом Давидовичем аппаратом теоретической физики позволяло ему сплошь и рядом обходиться без обращения к оригинальным работам для воспроизведения тех или иных результатов своим путем. Это могло стать причиной отсутствия в книге некоторых необходимых ссылок; я постарался в этом издании по возможности добавить их. В то же время я добавил ссылки на самого Льва Давидовича в тех местах, где излагаются результаты или методы, принадлежащие ему лично и не публиковавшиеся в самостоятельном виде.

Как и в работе над переизданием других томов этого Курса, я имел помощь со стороны своих многочисленных товарищей,

указывавших мне как на допущенные ранее дефекты изложения, так и на желательность тех или иных добавлений. Ряд полезных указаний, учтенных в этой книге, я получил от А. М. Бродского, Г. Ф. Друкарева, И. Г. Каплана, В. П. Крайнова, И. Б. Левинсона, П. Э. Немировского, В. Л. Покровского, И. И. Собельмана, И. С. Шапиро; всем им я хотел бы выразить свою искреннюю благодарность.

Вся работа над новым изданием этого тома произведена мной при близком участии Л. П. Питаевского. В его лице мне посчастливилось найти товарища по работе, прошедшего ту же школу Ландау и воодушевленного теми же научными идеалами.

Институт физических проблем АН СССР
Москва, ноябрь 1973 г. *Е. М. Лифшиц*

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемый том Курса теоретической физики посвящен изложению квантовой механики. Ввиду очень большого объема относящегося сюда материала представилось целесообразным разделить его на две части. Публикуемая первая часть содержит нерелятивистскую теорию, а релятивистская теория составит содержание второй части.

Под релятивистской теорией мы подразумеваем, в самом широком смысле, теорию всех квантовых явлений, существенно зависящих от скорости света. Соответственно этому в нее будет включена не только релятивистская теория Дирака и связанные с нею вопросы, но и вся квантовая теория излучения.

Наряду с основами квантовой механики в книге изложены также и многочисленные ее применения — в значительно большей степени, чем это обычно делается в общих курсах квантовой механики. Мы исключали из рассмотрения, только такие вопросы, исследование которых требовало бы существенным образом одновременного подробного анализа экспериментальных данных, что неизбежно вышло бы за рамки книги.

Изложение конкретных вопросов мы стремились вести с наибольшей полнотой. В связи с этим мы считали излишними ссылки на оригинальные работы, ограничиваясь указанием их авторов.

Как и в предыдущих томах, изложение общих вопросов мы старались вести таким образом, чтобы по возможности ясно выявить физическую сущность теории и на ее основе строить математический аппарат. Это в особенности сказалось на первых параграфах книги, посвященных выяснению общих свойств

квантовомеханическмх операторов. В противоположность обычно принятой схеме изложения, исходящей из математических теорем о линейных операторах, мы, наоборот, выводим математические требования, предъявляемые к операторам и собственным функциям, исходя из физической постановки вопроса.

Нельзя не отметить, что во многих курсах квантовой механики изложение существенно усложнилось по сравнению с оригинальными работами. Хотя такое изложение обычно аргументируется общностью и строгостью, но при внимательном рассмотрении легко заметить, что и та и другая в действительности часто иллюзорны до такой степени, что заметная часть «строгих» теорем является ошибочной. Поскольку такое усложнение изложения представляется нам совершенно неоправданным, мы, наоборот, стремились к возможной простоте и во многом вернулись к оригинальным работам.

Некоторые чисто математические сведения вынесены нами в конец книги в виде «Математических дополнений», чтобы, по возможности, не прерывать изложения в тексте отвлечением в вычислительную сторону. Эти дополнения преследуют также и справочные цели.

Москва, май 1947 г. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц*

НЕКОТОРЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Операторы обозначаются буквами со шляпкой: $\widehat{f}$

Элемент объема: пространства — dV, конфигурационного пространства — dq, импульсного пространства — d^3p

Матричные элементы величины f (см. определение на с. 51) — f_{nm} или $\langle n|f|m\rangle$

Частота переходов $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$

Коммутатор двух операторов $\{\widehat{f}, \widehat{g}\} = \widehat{f}\widehat{g} - \widehat{g}\widehat{f}$

Гамильтониан — $\widehat{H}$

Фазовые сдвиги волновых функций — δ_l

Атомные и кулоновы единицы — см. определение на с.154, 155

Векторные и тензорные индексы обозначаются латинскими буквами i, k, l

Антисимметричный единичный тензор — e_{ikl} (см. определение на с. 114)

Ссылки на номера параграфов и формул в других томах этого Курса снабжены римскими цифрами: I — том I, «Механика», 1988; II — том II, «Теория поля», 1989; IV — том IV, «Квантовая электродинамика», 1989.

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Принцип неопределенности

Классические механика и электродинамика при попытке применить их к объяснению атомных явлений приводят к результатам, находящимся в резком противоречии с опытом. Наиболее ясно это видно уже из противоречия, получающегося при применении обычной электродинамики к модели атома, в которой электроны движутся вокруг ядра по классическим орбитам. При таком движении, как и при всяком ускоренном движении зарядов, электроны должны были бы непрерывно излучать электромагнитные волны. Излучая, электроны теряли бы свою энергию, что должно было бы привести в конце концов к их падению на ядро. Таким образом, согласно классической электродинамике, атом был бы неустойчивым, что ни в какой степени не соответствует действительности.

Такое глубокое противоречие теории с экспериментом свидетельствует о том, что построение теории, применимой к атомным явлениям — явлениям, происходящим с частицами очень малой массы в очень малых участках пространства, — требует фундаментального изменения в основных классических представлениях и законах.

В качестве отправной точки для выяснения этих изменений удобно исходить из наблюдаемого на опыте явления так называемой дифракции электронов[1]). Оказывается, что при пропускании однородного пучка электронов через кристалл в прошедшем пучке обнаруживается картина чередующихся максимумов и минимумов интенсивности, вполне аналогичная дифракционной картине, наблюдающейся при дифракции электромагнитных волн. Таким образом, в некоторых условиях поведение материальных частиц — электронов — обнаруживает черты, свойственные волновым процессам.

[1]) Явление дифракции электронов было в действительности открыто после создания квантовой механики. В нашем изложении, однако, мы не придерживаемся исторической последовательности развития теории, а пытаемся построить его таким образом, чтобы наиболее ясно показать, каким образом основные принципы квантовой механики связаны с наблюдаемыми на опыте явлениями.

Насколько глубоко противоречит это явление обычным представлениям о движении, лучше всего видно из следующего мысленного эксперимента, представляющего собой идеализацию опыта с электронной дифракцией от кристалла. Представим себе непроницаемый для электронов экран, в котором прорезаны две щели. Наблюдая прохождение пучка электронов [1]) через одну из щелей, в то время как другая щель закрыта, мы получим на поставленном за щелью сплошном экране некоторую картину распределения интенсивности, таким же образом получим другую картину, открывая вторую щель и закрывая первую. Наблюдая же прохождение пучка одновременно через обе щели, мы должны были бы, на основании обычных представлений, ожидать картину, являющуюся простым наложением обеих предыдущих, — каждый электрон, двигаясь по своей траектории, проходит через одну из щелей, не оказывая никакого влияния на электроны, проходящие через другую щель. Явление электронной дифракции показывает, однако, что в действительности мы получим дифракционную картину, которая благодаря интерференции отнюдь не сводится к сумме картин, даваемых каждой из щелей в отдельности. Ясно, что этот результат никаким образом не может быть совмещен с представлением о движении электронов по траектории.

Таким образом, механика, которой подчиняются атомные явления, — так называемая *квантовая* или *волновая механика*, — должна быть основана на представлениях о движении, принципиально отличных от представлений классической механики. В квантовой механике не существует понятия траектории частиц. Это обстоятельство составляет содержание так называемого *принципа неопределенности* — одного из основных принципов квантовой механики, открытого *Гейзенбергом* (*W. Heisenberg*, 1927) [2]). Отвергая обычные представления классической механики, принцип неопределенности обладает, можно сказать, отрицательным содержанием. Естественно, что сам по себе он совершенно недостаточен для построения на его основе новой механики частиц. В основе такой теории должны лежать, конечно, какие-то положительные утверждения, которые будут рассмотрены ниже (§ 2). Однако для того чтобы сформулировать эти утверждения, необходимо предварительно выяснить характер постановки задач, стоящих перед квантовой механикой.

[1]) Пучок предполагается настолько разреженным, что взаимодействие частиц в нем не играет никакой роли.

[2]) Интересно отметить, что полный математический аппарат квантовой механики был создан *В. Гейзенбергом* и *Э. Шредингером* в 1925–1926 гг., до открытия принципа неопределенности, раскрывающего физическое содержание этого аппарата.

Для этого прежде всего остановимся на особом характере взаимоотношения, в котором находятся квантовая и классическая механики.

Обычно более общая теория может быть сформулирована логически замкнутым образом независимо от менее общей теории, являющейся ее предельным случаем. Так, релятивистская механика может быть построена на основании своих основных принципов без всяких ссылок на ньютоновскую механику. Формулировка же основных положений квантовой механики принципиально невозможна без привлечения механики классической.

Отсутствие у электрона [1]) определенной траектории лишает его самого по себе также и каких-либо других динамических характеристик [2]). Ясно поэтому, что для системы из одних только квантовых объектов вообще нельзя было бы построить никакой логически замкнутой механики. Возможность количественного описания движения электрона требует наличия также и физических объектов, которые с достаточной точностью подчиняются классической механике. Если электрон приходит во взаимодействие с «классическим объектом», то состояние последнего, вообще говоря, меняется. Характер и величина этого изменения зависят от состояния электрона и поэтому могут служить его количественной характеристикой.

В этой связи «классический объект» обычно называют «прибором», а о его процессе взаимодействия с электроном говорят, как об «измерении». Необходимо, однако, подчеркнуть, что при этом отнюдь не имеется в виду процесс «измерения», в котором участвует физик-наблюдатель. Под измерением в квантовой механике подразумевается всякий процесс взаимодействия между классическим и квантовым объектами, происходящий помимо и независимо от какого-либо наблюдателя. Выяснение глубокой роли понятия измерения в квантовой механике принадлежит *Бору* (*N. Bohr*).

Мы определили прибор как физический объект, с достаточной точностью подчиняющийся классической механике. Таковым является, например, тело достаточно большой массы. Однако не следует думать, что макроскопичность является обязательным свойством прибора. В известных условиях роль прибора может играть также и заведомо микроскопический объект, поскольку

[1]) В этом и следующем параграфах мы говорим для краткости об электроне, имея в виду вообще любой квантовый объект, т. е. частицу или систему частиц, подчиняющихся квантовой и не подчиняющихся классической механике.

[2]) Речь идет о величинах, характеризующих движение электрона, а не о величинах, характеризующих электрон как частицу (заряд, масса) и являющихся параметрами.

понятие «с достаточной точностью» зависит от конкретно поставленной задачи. Так, движение электрона в камере Вильсона наблюдается по оставляемому им туманному следу, толщина которого велика по сравнению с атомными размерами; при такой степени точности определения траектории электрон является вполне классическим объектом.

Таким образом, квантовая механика занимает очень своеобразное положение в ряду физических теорий — она содержит классическую механику как свой предельный случай и в то же время нуждается в этом предельном случае для самого своего обоснования.

Мы можем теперь сформулировать постановку задачи квантовой механики. Типичная постановка задачи заключается в предсказании результата повторного измерения по известному результату предыдущих измерений. Кроме того, мы увидим в дальнейшем, что квантовая механика, вообще говоря, ограничивает, по сравнению с классической механикой, набор значений, которые могут принимать различные физические величины (например, энергия) т. е. значений, которые могут быть обнаружены в результате измерения данной величины. Аппарат квантовой механики должен дать возможность определения этих дозволенных значений.

Процесс измерения обладает в квантовой механике очень существенной особенностью — он всегда оказывает воздействие на подвергаемый измерению электрон, и это воздействие при данной точности измерения принципиально не может быть сделано сколь угодно слабым. Чем точнее измерение, тем сильнее оказываемое им воздействие, и лишь при измерениях очень малой точности воздействие на объект измерения может быть слабым. Это свойство измерений логически связано с тем, что динамические характеристики электрона появляются лишь в результате самого измерения; ясно, что если бы воздействие процесса измерения на объект могло быть сделано сколь угодно слабым, то это значило бы, что измеряемая величина имеет определенное значение сама по себе, независимо от измерения.

Среди различного рода измерений основную роль играет измерение координат электрона. Над электроном, в пределах применимости квантовой механики, всегда может быть произведено[1]) измерение его координат с любой точностью.

Предположим, что через определенные интервалы времени Δt производятся последовательные измерения координат

[1]) Еще раз подчеркнем, что, говоря о «произведенном измерении», мы имеем в виду взаимодействие электрона с классическим «прибором», отнюдь не предполагающее наличия постороннего наблюдателя.

электрона. Их результаты, вообще говоря, не лягут на какую-либо плавную кривую. Напротив, чем точнее производятся измерения, тем более скачкообразный, беспорядочный ход обнаружат их результаты в соответствии с отсутствием для электрона понятия траектории. Более или менее плавная траектория получится лишь, если измерять координаты электрона с небольшой степенью точности, например, по конденсации капелек пара в камере Вильсона.

Если же, оставляя точность измерений неизменной, уменьшать интервалы Δt между измерениями, то соседние измерения дадут, конечно, близкие значения координат. Однако результаты ряда последовательных измерений хотя и будут лежать в малом участке пространства, но в этом участке будут расположены совершенно беспорядочным образом, отнюдь не укладываясь на какую-либо плавную кривую. В частности, при стремлении Δt к нулю результаты близких измерений вовсе не стремятся лечь на одну прямую.

Последнее обстоятельство показывает, что в квантовой механике не существует понятия скорости частицы в классическом смысле этого слова, т. е. как предела, к которому стремится разность координат в два момента времени, деленная на интервал Δt между этими моментами. Однако в дальнейшем мы увидим, что в квантовой механике тем не менее может быть дано разумное определение скорости частицы в данный момент времени, которая при переходе к классической механике переходит в классическую скорость.

Но в то время как в классической механике в каждый данный момент частица обладает определенными координатами и скоростью, в квантовой механике дело обстоит совершенно иным образом. Если в результате измерения электрон получил определенные координаты, то при этом он вообще не обладает никакой определенной скоростью. Наоборот, обладая определенной скоростью, электрон не может иметь определенного местоположения в пространстве. Действительно, одновременное существование в любой момент времени координат и скорости означало бы наличие определенной скорости, которой электрон не обладает. Таким образом, в квантовой механике координаты и скорость электрона являются величинами, которые не могут быть одновременно точно измерены, т. е. не могут одновременно иметь определенных значений. Можно сказать, что координаты и скорость электрона суть величины, не существующие одновременно. В дальнейшем будет выведено количественное соотношение, определяющее возможность неточного измерения координат и скорости в один и тот же момент времени.

Полное описание состояния физической системы в классической механике осуществляется заданием в данный момент времени всех ее координат и скоростей; по этим начальным данным уравнения движения полностью определяют поведение системы во все будущие моменты времени. В квантовой механике такое описание принципиально невозможно, поскольку координаты и соответствующие им скорости не существуют одновременно. Таким образом, описание состояния квантовой системы осуществляется меньшим числом величин, чем в классической механике, т. е. является менее подробным, чем классическое.

Отсюда вытекает очень важное следствие относительно характера предсказаний, делаемых в квантовой механике. В то время как классическое описание достаточно для того, чтобы предсказывать движение механической системы в будущем совершенно точным образом, менее подробное описание в квантовой механике, очевидно, не может быть достаточным для этого. Это значит, что если электрон находится в состоянии, описанном наиболее полным образом, то тем не менее его поведение в следующие моменты времени принципиально неоднозначно. Поэтому квантовая механика не может делать строго определенных предсказаний относительно будущего поведения электрона. При заданном начальном состоянии электрона последующее измерение может дать различные результаты. Задача квантовой механики состоит лишь в определении вероятности получения того или иного результата при этом измерении. Разумеется, в некоторых случаях вероятность некоторого определенного результата измерения может оказаться равной единице, т. е. перейти в достоверность, так что результат данного измерения будет однозначным.

Все процессы измерения в квантовой механике можно разбить на две категории. В одну из них, обнимающую большинство измерений, входят измерения, которые ни при каком состоянии системы не приводят с достоверностью к однозначному результату. В другую же входят измерения, для каждого результата которых существует состояние, в котором измерение приводит с достоверностью к данному результату. Именно эти последние измерения, которые можно назвать *предсказуемыми*, играют в квантовой механике основную роль. Определяемые такими измерениями количественные характеристики состояния суть то, что в квантовой механике называют физическими величинами. Если в некотором состоянии измерение дает с достоверностью однозначный результат, то мы будем говорить, что в этом состоянии соответствующая физическая величина имеет определенное значение. В дальнейшем мы будем везде

понимать выражение «физическая величина» именно в указанном здесь смысле.

В дальнейшем мы неоднократно убедимся, что далеко не всякая совокупность физических величин в квантовой механике может быть измерена одновременно, т. е. может иметь одновременно определенные значения (об одном примере — скорости и координатах электрона мы уже говорили).

Большую роль в квантовой механике играют наборы физических величин, обладающие следующим свойством: эти величины измеримы одновременно, причем если они имеют одновременно определенные значения, то уже никакая другая физическая величина (не являющаяся их функцией) не может иметь в этом состоянии определенного значения. О таких наборах физических величин мы будем говорить как о *полных наборах*.

Всякое описание состояния электрона возникает в результате некоторого измерения. Мы сформулируем теперь, что означает полное описание состояния в квантовой механике. Полным образом описанные состояния возникают в результате одновременного измерения полного набора физических величин. По результатам такого измереня можно, в частности, определить вероятность результатов всякого последующего измерения независимо от всего, что происходило с электроном до первого измерения.

В дальнейшем везде (за исключением только § 14) под состояниями квантовой системы мы будем понимать состояния, описанные именно полным образом.

§ 2. Принцип суперпозиции

Радикальное изменение физических представлений о движении в квантовой механике по сравнению с классической требует, естественно, и столь же радикального изменения математического аппарата теории. В этой связи прежде всего возникает вопрос о способе описания состояния в квантовой механике.

Условимся обозначать буквой q совокупность координат квантовой системы, а dq — произведение дифференциалов этих координат (его называют элементом объема *конфигурационного пространства* системы); для одной частицы dq совпадает с элементом объема dV обычного пространства.

Основу математического аппарата квантовой механики составляет утверждение, что состояние системы может быть описано определенной (вообще говоря, комплексной) функцией координат $\Psi(q)$, причем квадрат модуля этой функции определяет распределение вероятностей значений координат: $|\Psi|^2\,dq$ есть

вероятность того, что произведенное над системой измерение обнаружит значения координат в элементе dq конфигурационного пространства. Функция Ψ называется *волновой функцией* системы[1]).

Знание волновой функции позволяет в принципе вычислить вероятности различных результатов также и вообще всякого измерения (не обязательно измерения координат). При этом все эти вероятности определяются выражениями, билинейными по Ψ и Ψ^*. Наиболее общий вид такого выражения есть

$$\iint \Psi(q)\Psi^*(q')\varphi(q,q')\,dq\,dq', \tag{2.1}$$

где функция $\varphi(q,q')$ зависит от рода и результата измерения, а интегрирования производятся по всему конфигурационному пространству. Сама вероятность $\Psi\Psi^*$ различных значений координат тоже является выражением такого типа[2]).

С течением времени состояние системы, а с ним и волновая функция, вообще говоря, меняются. В этом смысле волновую функцию можно рассматривать как функцию также и от времени. Если волновая функция известна в некоторый начальный момент времени, то по самому смыслу понятия полного описания состояния она тем самым в принципе определена и во все будущие моменты времени. Фактическая зависимость волновой функции от времени определяется уравнениями, которые будут выведены в дальнейшем.

Сумма вероятностей всех возможных значений координат системы должна, по определению, быть равной единице. Поэтому нужно, чтобы результат интегрирования $|\Psi|^2$ по всему конфигурационному пространству был равен единице:

$$\int |\Psi|^2\,dq = 1. \tag{2.2}$$

Это равенство представляет собой так называемое *условие нормировки* волновых функций. Если интеграл от $|\Psi|^2$ сходится, то выбором соответствующего постоянного коэффициента функция Ψ всегда может быть, как говорят, нормирована. Мы увидим, однако, в дальнейшем, что интеграл от $|\Psi|^2$ может расходится и тогда Ψ не может быть нормирована условием (2.2).

---

[1]) Она была впервые введена в квантовую механику *Шредингером* (*E. Schrödinger,* 1926).

[2]) Оно получается из (2.1) при $\varphi(q,q') = \delta(q-q_0)\delta(q'-q_0)$, где δ обозначает так называемую δ-функцию, определяемую ниже, в § 5; через q_0 обозначено значение координаты, вероятность которого мы ищем.

В таких случаях $|\Psi|^2$ не определяет, конечно, абсолютные значения вероятности координат, но отношение квадратов $|\Psi|^2$ в двух различных точках конфигурационного пространства определяет относительную вероятность значений координат.

Поскольку все вычисляемые с помощью волновой функции величины с непосредственным физическим смыслом имеют вид (2.1), в котором Ψ входит умноженной на Ψ^*, то ясно, что нормированная волновая функция определена лишь с точностью до постоянного *фазового* множителя вида $e^{i\alpha}$, где α — любое вещественное число. Эта неоднозначность принципиальная и не может быть устранена; однако она несущественна, так как не отражается ни на каких физических результатах.

В основе положительного содержания квантовой механики лежит ряд утверждений относительно свойств волновой функции, заключающихся в следующем.

Пусть в состоянии с волновой функцией $\Psi_1(q)$ некоторое измерение приводит с достоверностью к определенному результату — результату 1, а в состоянии $\Psi_2(q)$ — к результату 2. Тогда принимается, что всякая линейная комбинация Ψ_1 и Ψ_2, т. е. всякая функция вида $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ (c_1, c_2 — постоянные), описывает состояние, в котором то же измерение дает либо результат 1, либо результат 2. Кроме того, можно утверждать, что если нам известна зависимость состояний от времени, которая для одного случая дается функцией $\Psi_1(q,t)$, а для другого — $\Psi_2(q,t)$, то любая их линейная комбинация тоже дает возможную зависимость состояния от времени.

Эти утверждения составляют содержание так называемого *принципа суперпозиции состояний* — основного положительного принципа квантовой механики. Из него следует, в частности, что все уравнения, которым удовлетворяют волновые функции, должны быть линейными по Ψ.

Рассмотрим систему, состоящую из двух частей, и предположим, что состояние этой системы задано так, что каждая из частей записана полным образом[1]). Тогда можно утверждать, что вероятности координат q_1 первой части независимы от вероятностей координат q_2 второй части, и потому распределение вероятностей для системы в целом должно быть равно произведению вероятностей для ее частей. Это значит, что волновая функция $\Psi_{12}(q_1, q_2)$ системы может быть представлена в виде произведения волновых функций $\Psi_1(q_1)$ и $\Psi_2(q_2)$ ее

[1]) Тем самым, конечно, дано и полное описание состояния системы в целом. Подчеркнем, однако, что обратное утверждение отнюдь не справедливо: полное описание состояния системы как целого еще не определяет, вообще говоря, полным образом состояний ее отдельных частей (см. также § 14).

частей:

$$\Psi_{12}(q_1, q_2) = \Psi_1(q_1)\Psi_2(q_2). \tag{2.3}$$

Если обе части не взаимодействуют друг с другом, то такое соотношение между волновыми функциями системы и ее частей сохранится и в будущие моменты времени:

$$\Psi_{12}(q_1, q_2, t) = \Psi_1(q_1, t)\Psi_2(q_2, t). \tag{2.4}$$

§ 3. Операторы

Рассмотрим некоторую физическую величину f, характеризующую состояние квантовой системы. Строго говоря, в нижеследующих рассуждениях следовало бы говорить не об одной величине, а сразу о целом полном их наборе. Однако все рассуждения от этого по существу не меняются, и в целях краткости и простоты мы говорим ниже всего лишь об одной физической величине.

Значения, которые может принимать данная физическая величина, называют в квантовой механике ее *собственными значениями*, а об их совокупности говорят как о *спектре* собственных значений данной величины. В классической механике величины пробегают, вообще говоря, непрерывный ряд значений. В квантовой механике тоже существуют физические величины (например, координаты), собственные значения которых заполняют непрерывный ряд; в таких случаях говорят о *непрерывном спектре* собственных значений. Наряду с этими величинами в квантовой механике существуют, однако, и другие, собственные значения которых образуют некоторый дискретный набор; в таких случаях говорят о *дискретном спектре*.

Будем считать сначала для простоты, что рассматриваемая величина f обладает дискретным спектром; случай непрерывного спектра рассмотрен в § 5. Собственные значения величины f обозначим как f_n, где индекс n пробегает значения 0, 1, 2, 3, ... Обозначим волновую функцию системы в состоянии, в котором величина f имеет значение f_n, через Ψ_n. Волновые функции Ψ_n называют *собственными функциями* данной физической величины f. Каждая из этих функций предполагается нормированной, так что

$$\int |\Psi_n|^2 \, dq = 1. \tag{3.1}$$

Если система находится в некотором произвольном состоянии с волновой функцией Ψ, то произведенное над нею измерение величины f даст в результате одно из собственных значений f_n.

В соответствии с принципом суперпозиции можно утверждать, что волновая функция Ψ должна представлять собой линейную комбинацию тех из собственных функций Ψ_n, которые соответствуют значениям f_n, могущим быть обнаруженными с отличной от нуля вероятностью при измерении, произведенном над системой, находящейся в рассматриваемом состоянии. Поэтому в общем случае произвольного состояния функция Ψ может быть представлена в виде ряда

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n, \tag{3.2}$$

где суммирование производится по всем n, а a_n — некоторые постоянные коэффициенты.

Таким образом, мы приходим к выводу, что всякая волновая функция может быть, как говорят, разложена по собственным функциям любой физической величины. О системе функций, по которым можно провести такое разложение, говорят как о *полной системе функций*.

Разложение (3.2) дает возможность определить вероятности обнаружения (путем измерений) у системы в состоянии с волновой функцией Ψ того или иного значения f_n величины f. Действительно, согласно сказанному в предыдущем параграфе, эти вероятности должны определяться некоторыми билинейными по Ψ и Ψ^* выражениями и потому должны быть билинейными по a_n и a_n^*. Далее, эти выражения, разумеется, должны быть положительными. Наконец, вероятность значения f_n должна обращаться в единицу, если система находится в состоянии с волновой функцией $\Psi = \Psi_n$, и должна обращаться в нуль, если в разложении (3.2) волновой функции Ψ отсутствует член с данной Ψ_n. Единственной существенно положительной величиной, удовлетворяющей этому условию, является квадрат модуля коэффициента a_n. Таким образом, мы приходим к результату, что квадрат модуля $|a_n|^2$ каждого из коэффициентов разложения (3.2) определяет вероятность соответствующего значения f_n величины f в состоянии с волновой функцией Ψ. Сумма вероятностей всех возможных значений f_n должна быть равна единице; другими словами, должно иметь место соотношение

$$\sum_n |a_n|^2 = 1. \tag{3.3}$$

Если бы функция Ψ не была нормирована, то не имело бы места также и соотношение (3.3). Сумма $\sum_n |a_n|^2$ должна была бы при этом определяться некоторым выражением, билинейным по Ψ и Ψ^* и обращающимся в единицу при нормированном Ψ.

Таковым является только интеграл $\int \Psi\Psi^* dq$. Таким образом, должно иметь место равенство

$$\sum_n a_n a_n^* = \int \Psi\Psi^* dq. \tag{3.4}$$

С другой стороны, умножив на Ψ разложение $\Psi^* = \sum_n a_n^* \Psi_n^*$ комплексно сопряженной с Ψ функции Ψ^* и проинтегрировав, получим

$$\int \Psi\Psi^* dq = \sum_n a_n^* \int \Psi_n^* \Psi \, dq.$$

Сравнивая это с (3.4), имеем

$$\sum_n a_n a_n^* = \sum_n a_n^* \int \Psi_n^* \Psi \, dq,$$

откуда находим следующую формулу, определяющую коэффициенты a_n разложения функции Ψ по собственным функциям Ψ_n:

$$a_n = \int \Psi\Psi_n^* dq. \tag{3.5}$$

Если подставить сюда (3.2), то получим

$$a_n = \sum_m a_m \int \Psi_m \Psi_n^* dq,$$

откуда видно, что собственные функции должны удовлетворять условиям

$$\int \Psi_m \Psi_n^* dq = \delta_{nm}, \tag{3.6}$$

где $\delta_{nm} = 1$ при $n = m$ и $\delta_{nm} = 0$ при $n \neq m$. О факте обращения в нуль интегралов от произведений $\Psi_m\Psi_n^*$ с $m \neq n$ говорят как о взаимной *ортогональности* функций Ψ_n. Таким образом, совокупность собственных функций Ψ_n образует полную систему нормированных и взаимно ортогональных (или, как говорят для краткости, — *ортонормированных*) функций.

Введем понятие о *среднем значении* $\overline{f}$ величины f в данном состоянии. Соответственно обычному определению средних значений определим $\overline{f}$ как сумму всех собственных значений f_n данной величины, умноженных каждое на соответствующую

вероятность $|a_n|^2$:

$$\overline{f} = \sum_n f_n |a_n|^2. \tag{3.7}$$

Запишем $\overline{f}$ в виде выражения, которое содержало бы не коэффициенты разложения функции Ψ, а самую эту функцию. Поскольку в (3.7) входят произведения $a_n a_n^*$, то ясно, что искомое выражение должно быть билинейным по Ψ и Ψ^*. Введем некоторый математический *оператор*, который мы обозначим как $\widehat{f}$ [1]), и определим следующим образом. Пусть $(\widehat{f}\Psi)$ обозначает результат воздействия оператора $\widehat{f}$ на функцию Ψ. Мы определим $\widehat{f}$ так, чтобы интеграл от произведения $(\widehat{f}\Psi)$ на комплексно сопряженную функцию Ψ^* был равен среднему значению $\overline{f}$:

$$\overline{f} = \int \Psi^* (\widehat{f}\Psi)\, dq. \tag{3.8}$$

Легко видеть, что в общем случае оператор $\widehat{f}$ представляет собой некоторый линейный [2]) интегральный оператор. Действительно, воспользовавшись выражением (3.5) для a_n, мы можем переписать определение (3.7) среднего значения в виде

$$\overline{f} = \sum_n f_n a_n a_n^* = \int \Psi^* \left(\sum_n a_n f_n \Psi_n \right) dq.$$

Сравнивая с (3.8), мы видим, что результат воздействия оператора $\widehat{f}$ на функцию Ψ имеет вид

$$(\widehat{f}\Psi) = \sum_n a_n f_n \Psi_n. \tag{3.9}$$

Если подставить сюда выражение (3.5) для a_n, то мы найдем, что $\widehat{f}$ есть интегральный оператор вида

$$(\widehat{f}\Psi) = \int K(q, q') \Psi(q')\, dq', \tag{3.10}$$

где функция $K(q, q')$ (так называемое ядро оператора) есть

$$K(q, q') = \sum_n f_n \Psi_n^*(q') \Psi_n(q). \tag{3.11}$$

[1]) Мы условимся обозначать везде операторы буквами со шляпкой.

[2]) Линейным называется оператор, обладающий свойствами: $\widehat{f}(\Psi_1 + \Psi_2) = \widehat{f}\Psi_1 + \widehat{f}\Psi_2$, $\widehat{f}(a\Psi) = a\widehat{f}\Psi$, где Ψ_1, Ψ_2 — произвольные функции, а a — произвольная постоянная.

Таким образом, каждой физической величине в квантовой механике приводится в соответствие определенный линейный оператор.

Из (3.9) видно, что если функцией Ψ является одна из собственных функций Ψ_n (так что все a_n, кроме одного, равны нулю), то в результате воздействия на нее оператора $\widehat{f}$ эта функция просто умножается на собственное значение f_n [1]):

$$\widehat{f}\Psi_n = f_n\Psi_n. \tag{3.12}$$

Таким образом, собственные функции данной физической величины f являются решениями уравнения

$$\widehat{f}\Psi = f\Psi,$$

где f — постоянная, а собственные значения — это те значения постоянной f, при которых написанное уравнение имеет решения, удовлетворяющие требуемым условиям. Как мы увидим ниже, вид операторов для различных физических величин может быть определен из прямых физических соображений, и тогда указанное свойство операторов дает возможность находить собственные функции и собственные значения посредством решения уравнений $\widehat{f}\Psi = f\Psi$.

Как собственные значения вещественной физической величины, так и ее средние значения во всяком состоянии — вещественны. Это обстоятельство накладывает определенное ограничение на свойства соответствующих операторов. Приравняв выражение (3.8) комплексно ему сопряженному, получим соотношение

$$\int \Psi^*(\widehat{f}\Psi)\,dq = \int \Psi(\widehat{f}^*\Psi^*)\,dq, \tag{3.13}$$

где $\widehat{f}^*$ обозначает оператор, комплексно сопряженный с $\widehat{f}$ [2]). Для произвольного линейного оператора такое соотношение, вообще говоря, не имеет места, так что оно представляет собой некоторое ограничение, накладываемое на возможный вид операторов $\widehat{f}$. Для произвольного оператора $\widehat{f}$ можно указать, как говорят, *транспонированный* с ним оператор $\widetilde{\widehat{f}}$, определяемый

[1]) Ниже мы будем везде, где это не может привести к недоразумению, опускать скобки в выражении для $(\widehat{f}\Psi)$, причем оператор предполагается действующим на написанное вслед за ним выражение.

[2]) По определению, если для оператора $\widehat{f}$ имеем $\widehat{f}\psi = \varphi$, то комплексно сопряженным оператором $\widehat{f}^*$ будет оператор, для которого имеет место $\widehat{f}^*\psi^* = \varphi^*$.

так, чтобы

$$\int \Phi(\widehat{f}\Psi)\,dq = \int \Psi(\widetilde{\widehat{f}}\Phi)\,dq, \tag{3.14}$$

где Ψ, Φ — две различные функции. Если выбрать в качестве функции Φ сопряженную с Ψ функцию Ψ^*, то сравнение с (3.13) показывает, что должно быть

$$\widetilde{\widehat{f}} = \widehat{f}^*. \tag{3.15}$$

Операторы, удовлетворяющие этому условию, называют *эрмитовыми*[1]). Таким образом, операторы, соответствующие в математическом аппарате квантовой механики вещественным физическим величинам, должны быть эрмитовыми.

Формально можно рассматривать также и комплексные физические величины, т. е. величины, собственные значения которых комплексны. Пусть f есть такая величина. Тогда можно ввести комплексно сопряженную с ней величину f^*, собственные значения которой комплексно сопряжены с собственными значениями f. Оператор, соответствующий величине f^*, обозначим через $\widehat{f}^+$. Его называют *сопряженным* оператору $\widehat{f}$ и его необходимо, вообще говоря, отличать от комплексно сопряженного оператора $\widehat{f}^*$. Действительно, по определению оператора $\widehat{f}^+$, среднее значение величины f^* в некотором состоянии Ψ есть

$$\overline{f}^* = \int \Psi^* \widehat{f}^+ \Psi\,dq.$$

С другой стороны, имеем

$$(\overline{f})^* = \left[\int \Psi^* \widehat{f}\Psi\,dq\right]^* = \int \Psi \widehat{f}^* \Psi^*\,dq = \int \Psi^* \widetilde{\widehat{f}}^* \Psi\,dq.$$

Приравняв оба выражения, найдем, что

$$\widehat{f}^+ = \widehat{f}^*, \tag{3.16}$$

откуда ясно, что $\widehat{f}^+$, вообще говоря, не совпадает с $\widehat{f}^*$. Условие (3.15) можно написать теперь в виде

$$\widehat{f} = \widehat{f}^+, \tag{3.17}$$

[1]) Для линейного интегрального оператора вида (3.10) условие эрмитовости означает, что ядро оператора должно быть таким, чтобы $K(q, q') = K^*(q', q)$.

т. е. оператор вещественной физической величины совпадает со своим сопряженным (эрмитовы операторы называют также *самосопряженными*).

Покажем, каким образом можно непосредственно доказать взаимную ортогональность собственных функций эрмитова оператора, соответствующих различным собственным значениям. Пусть f_n, f_m — два различных собственных значения вещественной величины f, а Ψ_n, Ψ_m — соответствующие им собственные функции:

$$\widehat{f}\Psi_n = f_n\Psi_n, \qquad \widehat{f}\Psi_m = f_m\Psi_m.$$

Умножив обе части первого из этих равенств на Ψ_m^*, а равенство, комплексно сопряженное второму, — на Ψ_n и, вычтя эти произведения почленно друг из друга, получим

$$\Psi_m^*\widehat{f}\Psi_n - \Psi_n\widehat{f}^*\Psi_m^* = (f_n - f_m)\Psi_n\Psi_m^*.$$

Проинтегрируем обе части этого равенства по dq. Поскольку $\widehat{f}^* = \widetilde{\widehat{f}}$, то в силу (3.14) интеграл от левой части равенства обращается в нуль, так что получим

$$(f_n - f_m)\int \Psi_n\Psi_m^*\, dq = 0,$$

откуда, ввиду $f_n \neq f_m$, следует искомое свойство ортогональности функций Ψ_n и Ψ_m.

Мы все время говорим здесь только об одной физической величине f, между тем как следовало бы говорить, как было отмечено в начале параграфа, о полной системе одновременно измеримых физических величин. Тогда мы нашли бы, что каждой из этих величин f, g, ... соответствует свой оператор $\widehat{f}$, $\widehat{g}$, ... Собственные функции Ψ_n соответствуют состояниям, в которых все рассматриваемые величины имеют определенные значения, т. е. соответствуют определенным наборам собственных значений f_n, g_n, ... и являются совместными решениями системы уравнений

$$\widehat{f}\Psi = f\Psi, \qquad \widehat{g}\Psi = g\Psi, \ldots$$

§ 4. Сложение и умножение операторов

Если $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$ — операторы, отвечающие двум физическим величинам f и g, то сумме $f + g$ отвечает оператор $\widehat{f} + \widehat{g}$. Смысл сложения различных физических величин в квантовой механике, однако, существенно различен в зависимости от того, измеримы ли эти величины одновременно или нет. Если величины f и g

одновременно измеримы, то операторы $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$ имеют совместные собственные функции, которые являются в то же время и собственными функциями оператора $\widehat{f}+\widehat{g}$, а собственные значения последнего оператора равны суммам f_n+g_n.

Если же величины f и g не могут иметь одновременно определенных значений, то смысл их суммы $f+g$ более ограничен. Можно лишь утверждать, что среднее значение этой величины в произвольном состоянии равно сумме средних значений каждого из слагаемых в отдельности:

$$\overline{f+g}=\overline{f}+\overline{g}. \tag{4.1}$$

Что же касается собственных значений и функций оператора $\widehat{f}+\widehat{g}$, то здесь они, вообще говоря, не будут иметь никакого отношения к собственным значениям и функциям величин f и g. Очевидно, что если операторы $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$ — эрмитовы, то эрмитовым будет и оператор $\widehat{f}+\widehat{g}$, так что его собственные значения — вещественны и представляют собой собственные значения определенной таким образом новой величины $f+g$.

Отметим следующую теорему. Пусть f_0, g_0 — наименьшие собственные значения величин f, g, а $(f+g)_0$ — тоже для величины $f+g$. Тогда можно утверждать, что

$$(f+g)_0\geqslant f_0+g_0. \tag{4.2}$$

Знак равенства имеет место, если величины f и g одновременно измеримы. Доказательство следует из очевидного факта, что среднее значение величины во всяком случае больше или равно ее наименьшему собственному значению. В состоянии, в котором величина $(f+g)$ имеет значение $(f+g)_0$, имеем $\overline{(f+g)}=(f+g)_0$ и поскольку, с другой стороны, $\overline{(f+g)}=\overline{f}+\overline{g}\geqslant f_0+g_0$, мы приходим к неравенству (4.2).

Пусть теперь снова f и g — одновременно измеримые величины. Наряду с их суммой можно ввести понятие и об их произведении как о величине, собственные значения которой равны произведениям собственных значений величин f и g. Легко видеть, что такой величине соответствует оператор, действие которого состоит в последовательном действии на функцию сначала одного, а затем другого оператора. Такой оператор изображается математически как произведение операторов $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$. Действительно, если Ψ_n — общие собственные функции операторов $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$, то имеем

$$\widehat{f}\widehat{g}\Psi_n=\widehat{f}(\widehat{g}\Psi_n)=\widehat{f}g_n\Psi_n=g_n\widehat{f}\Psi_n=g_nf_n\Psi_n$$

(символ $\widehat{f}\widehat{g}$ обозначает оператор, действие которого на функцию Ψ заключается в последовательном действии сначала оператора $\widehat{g}$ на функцию Ψ, а затем оператора $\widehat{f}$ на функцию $\widehat{g}\Psi$). С тем же успехом мы могли бы взять вместо оператора $\widehat{f}\widehat{g}$ оператор $\widehat{g}\widehat{f}$, отличающийся от первого порядком множителей. Очевидно, что результат воздействия обоих этих операторов на функции Ψ_n будет одинаковым. Но поскольку всякая волновая функция Ψ может быть представлена в виде линейной комбинации функций Ψ_n, то отсюда следует, что одинаковым будет результат воздействия операторов $\widehat{f}\widehat{g}$ и $\widehat{g}\widehat{f}$ и на произвольную функцию. Этот факт может быть записан в виде символического равенства $\widehat{f}\widehat{g} = \widehat{g}\widehat{f}$ или

$$\widehat{f}\widehat{g} - \widehat{g}\widehat{f} = 0. \tag{4.3}$$

О таких двух операторах $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$ говорят, как о *коммутативных* друг с другом. Таким образом, мы приходим к важному результату: если две величины f и g могут иметь одновременно определенные значения, то их операторы коммутативны друг с другом.

Может быть доказана и обратная теорема (см. § 11): если операторы $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$ коммутативны, то у них все собственные функции можно выбрать общими, что физически означает одновременную измеримость соответствующих физических величин. Таким образом, коммутативность операторов является необходимым и достаточным условием одновременной измеримости физических величин.

Частным случаем произведения операторов является оператор, возведенный в некоторую степень. На основании сказанного можно сделать вывод, что собственные значения оператора $\widehat{f}^p$ (p — целое число) равны собственным значениям оператора $\widehat{f}$, возведенным в ту же p-ю степень. Вообще, можно определить любую функцию оператора $\varphi(\widehat{f})$ как оператор, собственные значения которого равны такой же функции $\varphi(f)$ собственных значений оператора $\widehat{f}$. Если функция $\varphi(f)$ разложима в ряд Тэйлора, то таким разложением действие оператора $\varphi(\widehat{f})$ сводится к действию различных степеней $\widehat{f}^p$.

В частности, оператор $\widehat{f}^{-1}$ называется *обратным* оператору $\widehat{f}$. Очевидно, что в результате последовательного воздействия операторов $\widehat{f}$ и $\widehat{f}^{-1}$ на произвольную функцию последняя остается неизменной, т. е. $\widehat{f}\widehat{f}^{-1} = \widehat{f}^{-1}\widehat{f} = 1$.

Если же величины f и g не измеримы одновременно, то понятие их произведения не имеет указанного выше прямого смысла. Это проявляется уже в том, что оператор $\widehat{f}\widehat{g}$ в этом случае не будет эрмитовым, а поэтому не может соответствовать вещественной физической величине. Действительно, по определению транспонированного оператора, пишем

$$\int \Psi \widehat{f}\widehat{g}\Phi \, dq = \int \Psi \widehat{f}(\widehat{g}\Phi) \, dq = \int (\widehat{g}\Phi)(\widetilde{\widehat{f}}\Psi) \, dq.$$

Здесь оператор $\widetilde{\widehat{f}}$ действует только на функцию Ψ, а оператор g на Φ, так что под интегралом стоит просто произведение двух функций: $\widehat{g}\Phi$ и $\widetilde{\widehat{f}}\Psi$. Применив еще раз определение транспонированного оператора, пишем

$$\int \Psi \widehat{f}\widehat{g}\Phi \, dq = \int (\widetilde{\widehat{f}}\Psi)(\widehat{g}\Phi) \, dq = \int \Phi \widetilde{\widehat{g}}\widetilde{\widehat{f}}\Psi \, dq.$$

Таким образом, мы получили интеграл, в котором по сравнению с первоначальным функции Ψ и Φ поменялись местами. Другими словами, оператор $\widetilde{\widehat{g}}\widetilde{\widehat{f}}$ есть оператор, транспонированный с $\widehat{f}\widehat{g}$, и мы можем написать

$$\widetilde{\widehat{f}\widehat{g}} = \widetilde{\widehat{f}}\widetilde{\widehat{g}}, \tag{4.4}$$

т. е. оператор, транспонированный с произведением $\widehat{f}\widehat{g}$, есть произведение транспонированных множителей, написанных в обратном порядке. Взяв комплексно сопряженное от обеих сторон равенства (4.4), найдем, что

$$(\widehat{f}\widehat{g})^+ = \widehat{g}^+\widehat{f}^+. \tag{4.5}$$

Если каждый из операторов $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$ — эрмитов, то $(\widehat{f}\widehat{g})^+ = \widehat{g}\widehat{f}$. Отсюда следует, что оператор $\widehat{f}\widehat{g}$ будет эрмитовым, только если множители $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$ — коммутативны.

Отметим, что из произведений $\widehat{f}\widehat{g}$ и $\widehat{g}\widehat{f}$ двух некоммутативных эрмитовых операторов можно составить эрмитов же оператор — их *симметризованное произведение*

$$\frac{1}{2}(\widehat{f}\widehat{g} + \widehat{g}\widehat{f}). \tag{4.6}$$

Легко также убедиться в том, что разность $\widehat{f}\widehat{g} - \widehat{g}\widehat{f}$ есть «антиэрмитов» оператор (т. е. такой, для которого транспонированный оператор равен взятому с обратным знаком комплексно

сопряженному). Он может быть сделан эрмитовым умножением на i; таким образом,

$$i(\widehat{f}\widehat{g} - \widehat{g}\widehat{f}) \tag{4.7}$$

есть тоже эрмитов оператор.

В дальнейшем мы будем иногда пользоваться для краткости обозначением

$$\{\widehat{f}, \widehat{g}\} = \widehat{f}\widehat{g} - \widehat{g}\widehat{f} \tag{4.8}$$

для так называемого *коммутатора* операторов. Легко убедиться в том, что имеет место соотношение

$$\{\widehat{f}\widehat{g}, h\} = \{\widehat{f}, \widehat{h}\}\widehat{g} + \widehat{f}\{\widehat{g}, \widehat{h}\}. \tag{4.9}$$

Заметим, что если $\{\widehat{f}, \widehat{h}\} = 0$ и $\{\widehat{g}, \widehat{h}\} = 0$, то отсюда, вообще говоря, отнюдь не следует, что и $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$ коммутативны.

§ 5. Непрерывный спектр

Все выведенные в §3, 4 соотношения, описывающие свойства собственных функций дискретного спектра, без труда могут быть обобщены на случай непрерывного спектра собственных значений.

Пусть f — физическая величина, обладающая непрерывным спектром. Ее собственные значения мы будем обозначать просто той же буквой f без индекса, а соответствующие собственные функции будем обозначать Ψ_f. Подобно тому как произвольная волновая функция Ψ может быть разложена в ряд (3.2) по собственным функциям величины с дискретным спектром, она может быть также разложена — на этот раз в интеграл — и по полной системе собственных функций величины с непрерывным спектром. Такое разложение имеет вид

$$\Psi(q) = \int a_f \Psi_f(q)\, df, \tag{5.1}$$

где интегрирование производится по всей области значений, которые может принимать величина f.

Более сложным, чем в случае дискретного спектра, является вопрос о нормировке собственных функций непрерывного спектра. Требование равенства единице интеграла от квадрата модуля функции здесь, как мы увидим далее, невыполнимо. Вместо этого поставим себе целью пронормировать функции Ψ_f таким образом, чтобы $|a_f|^2\, df$ представляло собой вероятность рассматриваемой физической величине иметь в состоянии, описывающемся волновой функцией Ψ, значение в заданном интервале

между f и $f + df$. Поскольку сумма вероятностей всех возможных значений f должна быть равна единице, то имеем

$$\int |a_f|^2 \, df = 1 \tag{5.2}$$

(аналогично соотношению (3.3) для дискретного спектра).

Поступая в точности аналогично тому, как мы делали при выводе формулы (3.5), и используя те же соображения, пишем, с одной стороны,

$$\int \Psi\Psi^* \, dq = \int |a_f|^2 \, df,$$

и, с другой стороны,

$$\int \Psi\Psi^* \, dq = \iint a_f^* \Psi_f^* \Psi \, df \, dq.$$

Из сравнения обоих выражений находим формулу, определяющую коэффициенты разложения

$$a_f = \int \Psi(q)\Psi_f^*(q) \, dq, \tag{5.3}$$

в точности аналогичную (3.5).

Для вывода условия нормировки подставим теперь (5.1) в (5.3):

$$a_f = \int a_{f'} \left(\int \Psi_{f'} \Psi_f^* \, dq \right) df'.$$

Это соотношение должно иметь место при произвольных a_f и потому должно выполняться тождественно. Для этого необходимо прежде всего, чтобы коэффициент при $a_{f'}$ под знаком интеграла (т. е. интеграл $\int \Psi_{f'} \Psi_f^* \, dq$) обращался в нуль при всех $f' \neq f$. При $f' = f$ этот коэффициент должен обратиться в бесконечность (в противном случае интеграл по df' будет равен просто нулю). Таким образом, интеграл $\int \Psi_{f'} \Psi_f^* dq$ есть функция разности $f - f'$, обращающаяся в нуль при отличных от нуля значениях аргумента и в бесконечность при равном нулю аргументе. Обозначим эту функцию через $\delta(f' - f)$:

$$\int \Psi_{f'} \Psi_f^* \, dq = \delta(f' - f). \tag{5.4}$$

Способ обращения функции $\delta(f' - f)$ в бесконечность при $f' - f = 0$ определяется тем, что должно быть

$$\int \delta(f' - f) a_{f'} \, df' = a_f.$$

Ясно, что для этого должно быть

$$\int \delta(f'-f)\,df' = 1.$$

Определенная таким образом функция называется *δ-функцией*[1]). Выпишем еще раз определяющие ее формулы. Имеем

$$\delta(x) = 0 \quad \text{при } x \neq 0, \quad \delta(0) = \infty, \tag{5.5}$$

причем так, что

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\,dx = 1. \tag{5.6}$$

В качестве пределов интегрирования можно написать любые другие, между которыми находится точка $x = 0$. Если $f(x)$ есть некоторая функция, непрерывная при $x = 0$, то

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x)\,dx = f(0). \tag{5.7}$$

В более общем виде эта формула может быть написана как

$$\int \delta(x-a) f(x)\,dx = f(a), \tag{5.8}$$

где область интегрирования включает точку $x = a$, а $f(x)$ — непрерывна при $x = a$. Очевидно также, что δ-функция четна, т. е.

$$\delta(-x) = \delta(x). \tag{5.9}$$

Наконец, написав

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \delta(\alpha x)\,dx = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \delta(y)\frac{dy}{|\alpha|} = \frac{1}{|\alpha|},$$

приходим к выводу, что

$$\delta(\alpha x) = \frac{1}{|\alpha|}\delta(x), \tag{5.10}$$

где α — любая постоянная.

[1]) Дельта-функция была введена в теоретическую физику *Дираком* (*P. A. M. Dirac*).

Формула (5.4) выражает собой правило нормировки собственных функций непрерывного спектра; она заменяет собой условие (3.6) дискретного спектра. Мы видим, что функции Ψ_f и $\Psi_{f'}$ с $f \neq f'$ по-прежнему ортогональны друг к другу. Интегралы же от квадратов $|\Psi_f|^2$ функций непрерывного спектра расходятся.

Функции $\Psi_f(q)$ удовлетворяют еще одному соотношению, сходному с (5.4). Для его вывода подставляем (5.3) в (5.1), что дает

$$\Psi(q) = \int \Psi(q') \left(\int \Psi_f^*(q') \Psi_f(q)\, df \right) dq',$$

откуда сразу заключаем, что должно быть

$$\int \Psi_f^*(q') \Psi_f(q)\, df = \delta(q - q'). \tag{5.11}$$

Аналогичное соотношение может быть, разумеется, выведено и для дискретного спектра, где оно имеет вид

$$\sum_n \Psi_n^*(q') \Psi_n(q) = \delta(q' - q). \tag{5.12}$$

Сравнив пару формул (5.1) и (5.4) с парой (5.3) и (5.11), мы видим, что, с одной стороны, функции $\Psi_f(q)$ осуществляют разложение функции $\Psi(q)$ с коэффициентами разложения a_f, а, с другой стороны, формулу (5.3) можно рассматривать как совершенно аналогичное разложение функции $a_f \equiv a(f)$ по функциям $\Psi_f^*(q)$, причем роль коэффициентов разложения играет $\Psi(q)$. Функция $a(f)$, как и $\Psi(q)$, вполне определяет состояние системы; о ней говорят как о волновой функции в *f-представлении* (а о функции $\Psi(q)$ — как о волновой функции в q-представлении). Подобно тому как $|\Psi(q)|^2$ определяет вероятность для системы иметь координаты в заданном интервале dq, так $|a(f)|^2$ определяет вероятность значений величины f в заданном интервале df. Функции же $\Psi_f(q)$ являются, с одной стороны, собственными функциями величины f в q-представлении и, с другой стороны, их комплексно сопряженные $\Psi_f^*(q)$ представляют собой собственные функции координаты q в f-представлении.

Пусть $\varphi(f)$ — некоторая функция величины f, причем такая, что φ и f связаны друг с другом взаимно однозначным образом. Каждую из функций $\Psi_f(q)$ можно тогда рассматривать и как собственную функцию величины φ. При этом, однако, необходимо изменить нормировку этих функций. Действительно, соб-

ственные функции $\Psi_\varphi(q)$ величины φ должны быть нормированы условием

$$\int \Psi_{\varphi(f')}\Psi^*_{\varphi(f)}\,dq = \delta[\varphi(f') - \varphi(f)],$$

между тем как функции Ψ_f нормированы условием (5.4). Аргумент δ-функции обращается в нуль при $f' = f$. При f', близком к f, имеем

$$\varphi(f') - \varphi(f) = \frac{d\varphi(f)}{df}(f' - f).$$

Используя выражение (5.10), можно написать[1])

$$\delta[\varphi(f') - \varphi(f)] = \frac{1}{|d\varphi(f)/df|}\delta(f' - f). \tag{5.13}$$

Сравнение (5.13) с (5.4) показывает теперь, что функции Ψ_φ и Ψ_f связаны друг с другом соотношением

$$\Psi_{\varphi(f)} = \frac{1}{\sqrt{|d\varphi(f)/df}}\Psi_f. \tag{5.14}$$

Существуют такие физические величины, которые обладают в некоторой области своих значений дискретным спектром, а в другой — непрерывным. Для собственных функций такой величины имеют, разумеется, место все те же соотношения, которые были выведены в этом и предыдущих параграфах. Надо только отметить, что полную систему функций образует совокупность собственных функций обоих спектров вместе. Поэтому разложение произвольной волновой функции по собственным функциям такой величины имеет вид

$$\Psi(q) = \sum_n a_n\Psi_n(q) + \int a_f\Psi_f(q)\,df, \tag{5.15}$$

где сумма берется по дискретному, а интеграл — по всему непрерывному спектру.

Примером величины, обладающей непрерывным спектром, является сама координата q. Легко видеть, что соответствующим ей оператором является простое умножение на q. Действительно,

[1]) Вообще, если $\varphi(x)$ есть некоторая однозначная функция (однако обратная ей функция может быть неоднозначной), то имеет место формула

$$\delta[\varphi(x)] = \sum_i \frac{1}{|\varphi'(\alpha_i)|}\delta(x - \alpha_i), \tag{5.13 а}$$

где α_i — корни уравнения $\varphi(x) = 0$.

поскольку вероятность различных значений координаты определяется квадратом $|\Psi(q)|^2$, то среднее значение координаты

$$\overline{q} = \int q|\Psi|^2\,dq \equiv \int \Psi^* q \Psi\,dq.$$

Сравнив это выражение с определением операторов согласно (3.8), мы видим, что [1])

$$\widehat{q} = q. \tag{5.16}$$

Собственные функции этого оператора должны определяться, согласно общему правилу, уравнением $q\Psi_{q_0} = q_0\Psi_{q_0}$, где посредством q_0 временно обозначены конкретные значения координаты в отличие от переменной q. Поскольку это равенство может удовлетворяться либо при $\Psi_{q_0} = 0$, либо при $q = q_0$, то ясно, что удовлетворяющие условию нормировки собственные функции есть [2])

$$\Psi_{q_0} = \delta(q - q_0). \tag{5.17}$$

§ 6. Предельный переход

Квантовая механика содержит в себе классическую механику в качестве предельного случая. Возникает вопрос о том, каким образом осуществляется этот предельный переход.

В квантовой механике электрон описывается волновой функцией, определяющей различные значения его координаты; об этой функции нам известно пока лишь то, что она является решением некоторого линейного дифференциального уравнения в частных производных. В классической же механике электрон рассматривается как материальная частица, движущаяся по траектории, вполне определяющейся уравнениями движения. Взаимоотношение, в некотором смысле аналогичное взаимоотношению между квантовой и классической механикой, имеет место в электродинамике между волновой и геометрической оптикой. В волновой оптике электромагнитные волны описываются векторами электрического и магнитного полей, удовлетворяющими определенной системе линейных дифференциальных уравнений (уравнений Максвелла). В геометрической же оптике

[1]) В дальнейшем мы условимся для простоты обозначений писать везде операторы, сводящиеся к умножению на некоторую величину, просто в виде самой этой величины.

[2]) Коэффициенты разложения произвольной функции Ψ по этим собственным функциям равны $a_{q_0} = \int \Psi(q)\delta(q - q_0)\,dq = \Psi(q_0)$. Вероятность значений координаты в данном интервале dq_0 равна $|a_{q_0}|^2\,dq_0 = |\Psi(q_0)|^2\,dq_0$, как и должно было быть.

рассматривается распространение света по определенным траекториям — лучам. Подобная аналогия приводит к заключению, что предельный переход от квантовой механики к классической происходит аналогично переходу от волновой оптики к геометрической.

Напомним, каким образом математически осуществляется этот последний переход (см. II, § 53). Пусть u — какая-нибудь из компонент поля в электромагнитной волне. Ее можно представить в виде $u = ae^{i\varphi}$ с вещественными амплитудой a и фазой φ (последнюю называют в геометрической оптике эйконалом). Предельный случай геометрической оптики соответствует малым длинам волн, что математически выражается большой величиной изменения φ на малых расстояниях; это означает, в частности, что фазу можно считать большой по своей абсолютной величине.

Соответственно этому, исходим из предположения, что предельному случаю классической механики соответствуют в квантовой механике волновые функции вида $\Psi = ae^{i\varphi}$, где a — медленно меняющаяся функция, а φ принимает большие значения. Как известно, в механике траектория частиц может быть определена из вариационного принципа, согласно которому так называемое действие S механической системы должно быть минимальным (принцип наименьшего действия). В геометрической же оптике ход лучей определяется так называемым принципом Ферма, согласно которому должна быть минимальной «оптическая длина пути» луча, т. е. разность его фаз в конце и в начале пути.

Исходя из этой аналогии, мы можем утверждать, что фаза φ волновой функции в классическом предельном случае должна быть пропорциональна механическому действию S рассматриваемой физической системы, т. е. должно быть $S = \text{const} \cdot \varphi$. Коэффициент пропорциональности называется *постоянной Планка* и обозначается буквой $\hbar$[1]). Она имеет размерность действия (поскольку φ безразмерно) и равна

$$\hbar = 1,055 \cdot 10^{-27} \text{эрг} \cdot \text{с}.$$

Таким образом, волновая функция «почти классической» (или, как говорят, *квазиклассической*) физической системы имеет вид

$$\Psi = ae^{iS/\hbar}. \tag{6.1}$$

[1]) Она была введена в физику *Планком* (*M. Planck*, 1900). Постоянная $\hbar$, которой мы пользуемся везде в этой книге, есть, собственно говоря, постоянная Планка h, деленная на 2π (обозначение Дирака).

Постоянная Планка играет фундаментальную роль во всех квантовых явлениях. Ее относительная величина (по сравнению с другими величинами той же размерности) определяет «степень квантовости» той или иной физической системы. Переход от квантовой к классической механике соответствует большой фазе и может быть формально описан как переход к пределу $\hbar \to 0$ (подобно тому как переход от волновой к геометрической оптике соответствует переходу к пределу равной нулю длины волны, $\lambda \to 0$).

Мы выяснили предельный вид волновой функции, но еще остается вопрос о том, каким образом она связана с классическим движением по траектории. В общем случае движение, описываемое волновой функцией, отнюдь не переходит в движение по определенной траектории. Ее связь с классическим движением заключается в том, что если в некоторый начальный момент волновая функция, а с нею и распределение вероятностей координат заданы, то в дальнейшем это распределение будет «перемещаться» так, как это полагается по законам классической механики (подробнее об этом см. конец § 17).

Для того чтобы получить движение по определенной траектории, надо исходить из волновой функции особого вида, заметно отличной от нуля лишь в очень малом участке пространства (так называемый *волновой пакет*); размеры этого участка можно устремить к нулю вместе с $\hbar$. Тогда можно утверждать, что в квазиклассическом случае волновой пакет будет перемещаться в пространстве по классической траектории частицы.

Наконец, квантовомеханические операторы в пределе должны сводиться просто к умножению на соответствующую физическую величину.

§ 7. Волновая функция и измерения

Вернемся снова к процессу измерения, свойства которого были качественно рассмотрены в § 1, и покажем, каким образом эти свойства связаны с математическим аппаратом квантовой механики.

Рассмотрим систему, состоящую из двух частей — классического прибора и электрона (рассматриваемого как квантовый объект). Процесс измерения заключается в том, что эти две части приходят во взаимодействие друг с другом, в результате чего прибор переходит из начального в некоторое другое состояние, и по этому изменению состояния мы судим о состоянии электрона. Состояния прибора различаются значениями некоторой характеризующей его физической величины (или

величин) — «показаниями прибора». Обозначим условно эту величину через g, а ее собственные значения через g_n; последние пробегают, соответственно классичности прибора, вообще говоря, непрерывный ряд значений, но мы будем — исключительно в целях упрощения написания нижеследующих формул — считать спектр дискретным. Описание состояний прибора осуществляется квазиклассическими волновыми функциями, которые будем обозначать через $\Phi_n(\xi)$, где индекс n отвечает «показанию» g_n прибора, а ξ обозначает условно совокупность его координат. Классичность прибора проявляется в том, что в каждый данный момент времени можно с достоверностью утверждать, что он находится в одном из известных состояний Φ_n с каким-либо определенным значением величины g, для квантовой системы такое утверждение было бы, разумеется, несправедливым.

Пусть $\Phi_0(\xi)$ есть волновая функция начального (до измерения) состояния прибора, а $\Psi(q)$ — некоторая произвольная нормированная начальная волновая функция электрона (q обозначает его координаты). Эти функции описывают состояние прибора и электрона независимым образом, и потому начальная волновая функция всей системы есть произведение

$$\Psi(q)\Phi_0(\xi). \tag{7.1}$$

Далее, прибор и электрон приходят во взаимодействие друг с другом. Применяя уравнения квантовой механики, можно, принципиально, проследить за изменением волновой функции системы со временем. После процесса измерения она, разумеется, уже не будет произведением функций от ξ и q. Разлагая ее по собственным функциям Φ_n прибора (образующим полную систему функций), мы получим сумму вида

$$\sum_n A_n(q)\Phi_n(\xi), \tag{7.2}$$

где $A_n(q)$ — некоторые функции от q.

Теперь выступает на сцену «классичность» прибора и двойственная роль классической механики как предельного случая и в то же время основания квантовой механики. Как уже указывалось, благодаря классичности прибора в каждый момент времени величина g («показание прибора») имеет некоторое определенное значение. Это позволяет утверждать, что состояние системы прибор + электрон после измерения будет в действительности описываться не всей суммой (7.2), а лишь одним членом, соответствующим «показанию» g_n прибора:

$$A_n(q)\Phi_n(\xi). \tag{7.3}$$

Отсюда следует, что $A_n(q)$ пропорциональна волновой функции электрона после измерения. Это не есть еще сама волновая функция, что видно уже из того, что функция $A_n(q)$ не нормирована. Она включает в себя как сведения о свойствах возникшего состояния электрона, так и определяемую начальным состоянием системы вероятность появления n-го «показания» прибора.

В силу линейности уравнений квантовой механики связь между $A_n(q)$ и начальной волновой функцией электрона $\Psi(q)$ выражается, вообще говоря, некоторым линейным интегральным оператором

$$A_n(q) = \int K_n(q, q')\Psi(q')\, dq' \tag{7.4}$$

с ядром $K_n(q, q')$, которое характеризует данный процесс измерения.

Мы предполагаем, что рассматриваемое измерение таково, что в результате него возникает полное описание состояния электрона. Другими словами (см. § 1), в возникшем состоянии вероятности для всех величин должны быть независимыми от предыдущего (до измерения) состояния электрона. Математически это означает, что вид функций $A_n(q)$ должен определяться самим процессом измерения и не должен зависеть от начальной волновой функции $\Psi(q)$ электрона.

Таким образом, A_n должны иметь вид

$$A_n(q) = a_n\varphi_n(q), \tag{7.5}$$

где φ_n — определенные функции, которые будем предполагать нормированными, а от начального состояния $\Psi(q)$ зависят только постоянные a_n. В интегральной связи (7.4) этому соответствует ядро $K_n(q, q')$, разбивающееся на произведение функций только от q и q':

$$K_n(q, q') = \varphi_n(q)\Psi_n^*(q'). \tag{7.6}$$

Тогда линейная связь постоянных a_n с функцией $\Psi(q)$ дается формулами вида

$$a_n = \int \Psi(q)\Psi_n^*(q)\, dq, \tag{7.7}$$

где $\Psi_n(q)$ — некоторые определенные функции, зависящие от процесса измерения.

Функции $\varphi_n(q)$ — нормированные волновые функции электрона после измерения. Таким образом, мы видим, как математический формализм теории отражает возможность получить путем измерения состояние электрона, описанное определенной волновой функцией.

Если измерение производится над электроном с заданной волновой функцией $\Psi(q)$, то постоянные a_n имеют простой физический смысл — в соответствии с общими правилами $|a_n|^2$ есть вероятность того, что измерение даст n-й результат. Сумма вероятностей всех результатов есть единица:

$$\sum_n |a_n|^2 = 1. \tag{7.8}$$

Справедливость формул (7.7) и (7.8) при произвольной (нормированной) функции $\Psi(q)$ эквивалентна (ср. § 3) утверждению, что произвольная функция $\Psi(q)$ может быть разложена по функциям $\Psi_n(q)$. Это значит, что функции $\Psi_n(q)$ образуют полный набор нормированных и взаимно ортогональных функций.

Если начальная волновая функция электрона совпадает с одной из функций $\Psi_n(q)$, то, очевидно, соответствующая постоянная a_n равна единице, а все остальные — нулю. Другими словами, произведенное над электроном в состоянии $\Psi_n(q)$ измерение даст с достоверностью определенный (n-й) результат.

Все эти свойства функций $\Psi_n(q)$ показывают, что они являются собственными функциями некоторой характеризующей электрон физической величины (обозначим ее f), а о рассматриваемом измерении можно говорить, как об измерении этой величины.

Очень существенно, что функции $\Psi_n(q)$, вообще говоря, не совпадают с функциями $\varphi_n(q)$ (последние, вообще говоря, даже не взаимно ортогональны и не являются системой собственных функций какого-либо оператора). Это обстоятельство прежде всего выражает невоспроизводимость результатов измерений в квантовой механике. Если электрон находился в состоянии $\Psi_n(q)$, то произведенное над ним измерение величины f обнаружит с достоверностью значение f_n. Но после измерения электрон окажется в состоянии $\varphi_n(q)$, отличном от исходного, в котором величина f уже вообще не имеет какого-либо определенного значения. Поэтому, произведя над электроном непосредственно вслед за первым повторное измерение, мы получили бы для f значение, не совпадающее с обнаруженным в результате первого измерения[1]). Для предсказания (в смысле

[1]) Из невоспроизводимости измерений существует, однако, важное исключение — единственной величиной, измерение которой повторимо, является координата. Два измерения координаты электрона, произведенные через достаточно короткий промежуток времени, должны дать близкие значения; противное означало бы, что электрон имеет бесконечную скорость. Математически это связано с тем, что координата коммутативна с оператором энергии взаимодействия электрона и прибора, являющейся (в нерелятивистской теории) функцией только от координат.

вычисления вероятности) результата повторного измерения при известном результате первого измерения надо от первого измерения взять волновую функцию $\varphi_n(q)$ созданного им состояния, а от второго — волновую функцию $\Psi_n(q)$ того состояния, вероятность которого нас интересует. Это означает следующее. Из уравнений квантовой механики определяем волновую функцию $\varphi_n(q,t)$, которая в момент времени первого измерения равна $\varphi_n(q)$. Вероятность m-го результата второго измерения, произведенного в момент времени t, дается квадратом модуля интеграла $\int \varphi_n(q,t)\Psi_m^*(q)\,dq$.

Мы видим, что процесс измерения в квантовой механике имеет «двуликий» характер — его роли по отношению к прошлому и будущему не совпадают. По отношению к прошлому оно «верифицирует» вероятности различных возможных результатов, предсказываемые по состоянию, созданному предыдущим измерением. По отношению же к будущему оно создает новое состояние (см. также § 44). В самой природе процесса измерения заложена, таким образом, глубокая необратимость.

Эта необратимость имеет важное принципиальное значение. Как мы увидим в дальнейшем (см. конец § 18), основные уравнения квантовой механики сами по себе обладают симметрией по отношению к изменению знака времени; в этом отношении квантовая механика не отличается от классической. Необратимость же процесса измерения вносит в квантовые явления физическую неэквивалентность обоих направлений времени, т. е. приводит к появлению различия между будущим и прошедшим.

ГЛАВА II

ЭНЕРГИЯ И ИМПУЛЬС

§ 8. Гамильтониан

Волновая функция Ψ полностью определяет состояние физической системы в квантовой механике. Это означает, что задание этой функции в некоторый момент времени не только описывает все свойства системы в этот момент, но определяет ее поведение также и во все будущие моменты времени — конечно, лишь с той степенью полноты, которая вообще допускается квантовой механикой. Математически это обстоятельство выражается тем, что значение производной $\partial\Psi/\partial t$ от волновой функции по времени в каждый данный момент времени должно определяться значением самой функции Ψ в тот же момент, причем зависимость эта должна быть, согласно принципу суперпозиции, линейной. В наиболее общем виде можно написать

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \widehat{H}\Psi, \tag{8.1}$$

где $\widehat{H}$ — некоторый линейный оператор; множитель $i\hbar$ введен здесь с целью, которая выяснится ниже.

Поскольку интеграл $\int \Psi^*\Psi\, dq$ есть постоянная, не зависящая от времени величина, то имеем

$$\frac{d}{dt}\int |\Psi|^2\, dq = \int \frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\Psi\, dq + \int \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}\, dq = 0.$$

Подставив сюда (8.1) и применив в первом интеграле определение транспонированного оператора, получим (опустив общий множитель $i/\hbar$):

$$\int \Psi\widehat{H}^*\Psi^*\, dq - \int \Psi^*\widehat{H}\Psi\, dq =$$

$$= \int \Psi^*\widetilde{\widehat{H}}^*\Psi\, dq - \int \Psi^*\widehat{H}\Psi\, dq = \int \Psi^*(\widetilde{\widehat{H}}^* - \widehat{H})\Psi\, dq = 0.$$

Поскольку это равенство должно выполняться для произвольной функции Ψ, то отсюда следует, что должно быть тождественно $\widehat{H}^+ = \widehat{H}$, т. е. оператор $\widehat{H}$ эрмитов.

Выясним, какой физической величине он соответствует. Для этого воспользуемся предельным выражением волновой функции (6.1) и запишем

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

(медленно меняющуюся амплитуду a можно не дифференцировать). Сравнив это равенство с определением (8.1), мы видим, что в предельном случае оператор $\widehat{H}$ сводится к простому умножению на величину $-\partial S/\partial t$. Это значит, что последняя и есть та физическая величина, в которую переходит эрмитов оператор $\widehat{H}$.

Но производная $-\partial S/\partial t$ есть не что иное, как функция Гамильтона H механической системы. Таким образом, $\widehat{H}$ есть оператор, соответствующий в квантовой механике функции Гамильтона. Его называют *гамильтоновым оператором* или, короче, *гамильтонианом* системы. Если вид гамильтониана известен, то уравнение (8.1) определяет волновые функции данной физической системы. Это основное уравнение квантовой механики называется *волновым уравнением.*

§ 9. Дифференцирование операторов по времени

Понятие о производной физической величины по времени не может быть определено в квантовой механике в том смысле, какой оно имеет в классической механике. Действительно, определение производной в классической механике связано с рассмотрением значений величины в два близких, но различных момента времени. Но в квантовой механике величина, имеющая в некоторый момент времени определенное значение, не имеет в следующие моменты вообще никакого определенного значения; подробнее об этом шла речь в § 1.

Поэтому понятие производной по времени должно быть определено в квантовой механике иным образом. Естественно определить производную $\dot{f}$ от величины f как величину, среднее значение которой равно производной по времени от среднего значения $\overline{f}$. Таким образом, имеем, по определению,

$$\overline{\dot{f}} = \dot{\overline{f}}. \tag{9.1}$$

Исходя из этого определения, нетрудно получить выражение для квантовомеханического оператора $\widehat{\dot{f}}$, соответствующего

величине $\dot{f}$:

$$\overline{\dot{f}} = \dot{\overline{f}} = \frac{d}{dt}\int \Psi^* \hat{f}\Psi\, dq =$$

$$= \int \Psi^* \frac{\partial \hat{f}}{\partial t}\Psi\, dq + \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\hat{f}\Psi\, dq + \int \Psi^* \hat{f}\frac{\partial \Psi}{\partial t}\, dq.$$

Здесь $\partial\hat{f}/\partial t$ есть оператор, получающийся дифференцированием оператора $\hat{f}$ по времени, от которого последний может зависеть, как от параметра. Подставляя для производных $\partial\Psi/\partial t$, $\partial\Psi^*/\partial t$ их выражения согласно (8.1), получим

$$\overline{\dot{f}} = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{f}}{\partial t}\Psi\, dq + \frac{i}{\hbar}\int (\hat{H}^*\Psi^*)\hat{f}\Psi\, dq - \frac{i}{\hbar}\int \Psi^* \hat{f}(\hat{H}\Psi)\, dq.$$

Поскольку оператор $\hat{H}$ эрмитов, то

$$\int (\hat{H}^*\Psi^*)(\hat{f}\Psi)\, dq = \int \Psi^* \hat{H}\hat{f}\Psi\, dq;$$

таким образом имеем

$$\overline{\dot{f}} = \int \Psi^* \left(\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{f} - \frac{i}{\hbar}\hat{f}\hat{H}\right)\Psi\, dq.$$

Поскольку, с другой стороны, должно быть, по определению средних значений, $\overline{\dot{f}} = \int \Psi^* \hat{\dot{f}}\Psi\, dq$, то отсюда видно, что выражение, стоящее в скобках под интегралом, представляет собой искомый оператор $\hat{\dot{f}}$[1]):

$$\hat{\dot{f}} = \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{f} - \hat{f}\hat{H}). \tag{9.2}$$

[1]) В классической механике имеем для полной производной по времени от величины f, являющейся функцией обобщенных координат q_i и импульсов p_i системы:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i}\dot{p}_i\right).$$

Подставляя, согласно уравнениям Гамильтона, $\dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i}$, $\dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i}$, получим

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + [H, f], \qquad [H, f] \equiv \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right);$$

$[H, f]$ есть так называемая *скобка Пуассона* для величин f и H (см. I, § 42). Сравнив с выражением (9.2), мы видим, что при переходе к классическому пределу оператор $i(\hat{H}\hat{f} - \hat{f}\hat{H})$ в первом приближении обращается, как и следовало, в нуль, а в следующем (по $\hbar$) приближении— в величину $\hbar[H, f]$.

Если оператор $\widehat{f}$ не зависит от времени явно, то $\widehat{\dot{f}}$ сводится, с точностью до множителя, к коммутатору оператора $\widehat{f}$ с гамильтонианом.

Очень важной категорией физических величин являются те, операторы которых не зависят явно от времени и, кроме того, коммутативны с гамильтонианом, так что $\widehat{\dot{f}} = 0$. Такие величины называют *сохраняющимися*. Для них $\overline{\dot{f}} = \dot{\overline{f}} = 0$, т. е. $\overline{f} = \text{const}$. Другими словами, среднее значение величины остается постоянным во времени. Можно также утверждать, что если в данном состоянии величина f имеет определенное значение (т. е. волновая функция является собственной функцией оператора $\widehat{f}$), то и в дальнейшие моменты времени она будет иметь определенное— то же самое— значение.

§ 10. Стационарные состояния

Гамильтониан замкнутой системы (а также системы, находящейся в постоянном — но не в переменном — внешнем поле) не может содержать времени явно. Это следует из того, что по отношению к такой физической системе все моменты времени эквивалентны. Поскольку, с другой стороны, всякий оператор, конечно, коммутативен сам с собой, то мы приходим к выводу, что у систем, не находящихся в переменном внешнем поле, функция Гамильтона сохраняется. Как известно, сохраняющаяся функция Гамильтона называется энергией. Смысл закона сохранения энергии в квантовой механике состоит в том, что если в данном состоянии энергия имеет определенное значение, то это значение остается постоянным во времени.

Состояния, в которых энергия имеет определенные значения, называются *стационарными состояниями* системы. Они описываются волновыми функциями Ψ_n, являющимися собственными функциями оператора Гамильтона, т. е. удовлетворяющими уравнению $\widehat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$, где E_n— собственные значения энергии. Соответственно этому, волновое уравнение (8.1) для

Этот результат справедлив и для любых двух величин f и g: оператор $i(\widehat{f}\widehat{g} - \widehat{g}\widehat{f})$ в пределе переходит в величину $\hbar[f, g]$, где $[f, g]$ есть скобка Пуассона

$$[f, g] \equiv \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial q_i}\frac{\partial f}{\partial p_i} - \frac{\partial g}{\partial p_i}\frac{\partial f}{\partial q_i} \right).$$

Это следует из того, что мы всегда можем формально представить себе систему, гамильтониан которой совпадает с $\widehat{g}$.

функции Ψ_n

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_n}{\partial t} = \widehat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

может быть непосредственно проинтегрировано по времени и дает

$$\Psi_n = \exp\Big(-\frac{i}{\hbar}E_n t\Big)\psi_n(q), \tag{10.1}$$

где ψ_n — функция только координат. Этим определяется зависимость волновых функций стационарных состояний от времени.

Малой буквой ψ мы будем обозначать волновые функции стационарных состояний без временного множителя. Эти функции, а также сами собственные значения энергии, определяются уравнением

$$\widehat{H}\psi = E\psi. \tag{10.2}$$

Стационарное состояние с наименьшим из всех возможных значением энергии называется *нормальным* или *основным* состоянием системы.

Разложение произвольной волновой функции Ψ по волновым функциям стационарных состояний имеет вид

$$\Psi = \sum_n a_n \exp\Big(-\frac{i}{\hbar}E_n(t)\Big)\psi_n(q). \tag{10.3}$$

Квадраты $|a_n|^2$ коэффициентов разложения, как обычно, определяют вероятности различных значений энергии системы.

Распределение вероятностей для координат в стационарном состоянии определяется квадратом $|\Psi_n|^2 = |\psi_n|^2$; мы видим, что оно не зависит от времени. То же самое относится и к средним значениям $\overline{f} = \int \Psi_n^* \widehat{f}\Psi_n\, dq = \int \psi_n^* \widehat{f}\psi_n\, dq$ всякой физической величины f (оператор которой не зависит от времени явно).

Как указывалось, оператор всякой сохраняющейся величины коммутативен с гамильтонианом. Это значит, что всякая сохраняющаяся физическая величина может быть измерена одновременно с энергией.

Среди различных стационарных состояний могут быть и такие, которые соответствуют одному и тому же собственному значению энергии (или, как говорят, *энергетическому уровню* системы), отличаясь значениями каких-либо других физических величин. О таких уровнях, которым соответствует по нескольку различных стационарных состояний, говорят как о *вырожденных*. Физически возможность существования вырожденных уровней связана с тем, что энергия, вообще говоря, не составляет сама по себе полной системы физических величин.

Уровни энергии системы, вообще говоря, вырождены, если имеются две сохраняющиеся физические величины f и g, операторы которых некоммутативны. Действительно, пусть ψ есть волновая функция стационарного состояния, в котором, наряду с энергией, имеет определенное значение величина f. Тогда можно утверждать, что функция $\hat{g}\psi$ не совпадает (с точностью до постоянного множителя) с ψ; противное означало бы, что имеет определенное значение также и величина g, что невозможно, так как f и g не могут быть измерены одновременно. С другой стороны, функция $\hat{g}\psi$ есть собственная функция гамильтониана, соответствующая тому же значению E энергии, что и ψ:

$$\hat{H}(\hat{g}\psi) = \hat{g}\hat{H}\psi = E(\hat{g}\psi).$$

Таким образом, мы видим, что энергии E соответствуют более чем одна собственная функция, т. е. уровень вырожден.

Ясно, что любая линейная комбинация волновых функций, соответствующих одному и тому же вырожденному уровню энергии, есть тоже собственная функция того же значения энергии. Другими словами, выбор собственных функций вырожденного значения энергии неоднозначен. Произвольно выбранные собственные функции вырожденного уровня, вообще говоря, не взаимно ортогональны. Надлежащим подбором их линейных комбинаций можно, однако, всегда получить набор взаимно ортогональных (и нормированных) собственных функций [1]).

Эти утверждения относительно собственных функций вырожденного уровня относятся, разумеется, не только к собственным функциям энергии, но и к собственным функциям всякого оператора. Автоматически ортогональными являются лишь функции, соответствующие различным собственным значениям данного оператора; функции же, соответствующие одному и тому же вырожденному собственному значению, вообще говоря, не ортогональны.

Если гамильтониан системы представляет собой сумму двух (или нескольких) частей, $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, одна из которых содержит только координаты q_1, а другая— координаты q_2, то собственные функции оператора $\hat{H}$ могут быть написаны в виде произведений собственных функций операторов $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$, а собственные значения энергии равны суммам собственных значений этих операторов.

[1]) Причем это может быть сделано бесчисленным множеством способов; действительно, число независимых коэффициентов в линейном преобразовании n функций равно n^2, а число условий нормировки и ортогональности n функций равно $n(n+1)/2$, т. е. меньше n^2.

Спектр собственных значений энергии может быть как дискретным, так и непрерывным. Стационарное состояние дискретного спектра всегда соответствует *финитному* движению системы, т. е. движению, при котором система или какая-либо ее часть не уходит на бесконечность. Действительно, для собственных функций дискретного спектра интеграл $\int |\Psi|^2\, dq$, взятый по всему пространству, конечен. Это, во всяком случае, означает, что квадрат $|\Psi|^2$ достаточно быстро убывает, обращаясь на бесконечности в нуль. Другими словами, вероятность бесконечных значений координат равна нулю, т. е. система совершает финитное движение или, как говорят, находится в *связанном* состоянии.

Для волновых функций непрерывного спектра интеграл $\int |\Psi|^2\, dq$ расходится. Квадрат волновой функции $|\Psi|^2$ не определяет здесь непосредственно вероятности различных значений координат и должен рассматриваться лишь как величина, пропорциональная этой вероятности. Расходимость интеграла $\int |\Psi|^2\, dq$ всегда бывает связана с тем, что $|\Psi|^2$ не обращается на бесконечности в нуль (или обращается в нуль недостаточно быстро). Поэтому можно утверждать, что интеграл $\int |\Psi|^2\, dq$, взятый по области пространства, внешней по отношению к любой сколь угодно большой, но конечной замкнутой поверхности, будет все же расходиться. Это значит, что в рассматриваемом состоянии система (или какая-либо ее часть) находится на бесконечности. Для волновой функции, представляющей собой суперпозицию волновых функций различных стационарных состояний непрерывного спектра, интеграл $\int |\Psi|^2\, dq$ может оказаться сходящимся, так что система находится в конечной области пространства. Однако с течением времени эта область будет неограниченно смещаться, и в конце концов система уходит на бесконечность.

Действительно, произвольная суперпозиция волновых функций непрерывного спектра имеет вид

$$\Psi = \int a_E \exp\Big(-\frac{i}{\hbar}Et\Big)\psi_E(q)\, dE.$$

Квадрат модуля Ψ может быть написан в виде двойного интеграла

$$|\Psi|^2 = \iint a_E a^*_{E'} \exp\Big(\frac{i}{\hbar}(E'-E)t\Big)\psi_E(q)\psi^*_{E'}(q)\, dE\, dE'.$$

Если усреднить это выражение по некоторому промежутку времени T и затем устремить T к бесконечности, то средние значения осциллирующих множителей $\exp\{i(E'-E)t/\hbar\}$, а с ними

и весь интеграл обратятся в пределе в нуль. Другими словами, среднее по времени значение вероятности нахождения системы в любом заданном месте конфигурационного пространства обращается в нуль; но это возможно только, если движение происходит во всем бесконечном пространстве [1]).

Таким образом, стационарные состояния непрерывного спектра соответствуют инфинитному движению системы.

§ 11. Матрицы

Предположим для удобства, что рассматриваемая система обладает дискретным энергетическим спектром (все получаемые ниже соотношения непосредственным образом обобщаются и на случай непрерывного спектра). Пусть $\Psi = \sum a_n \Psi_n$ есть разложение произвольной волновой функции по волновым функциям Ψ_n стационарных состояний. Если подставить это разложение в определение (3.8) среднего значения некоторой величины f, то получим

$$\overline{f} = \sum_n \sum_m a_n^* a_m f_{nm}(t), \tag{11.1}$$

где $f_{nm}(t)$ обозначают интегралы

$$f_{nm}(t) = \int \Psi_n^* \widehat{f} \Psi_m \, dq. \tag{11.2}$$

Совокупность величин $f_{nm}(t)$ со всеми возможными n, m называют *матрицей* величины f, а о каждом из $f_{nm}(t)$ говорят как о *матричном элементе*, соответствующем переходу из состояния m в состояние n [2]).

Зависимость матричных элементов $f_{nm}(t)$ от времени определяется (если оператор $\widehat{f}$ не содержит t явно) зависимостью от времени функций Ψ_n. Подставляя для них выражения (10.1),

[1]) Заметим, что для функции Ψ, представляющей собой суперпозицию функций дискретного спектра, было бы

$$\overline{|\Psi|^2} = \sum_{n,m} a_n a_m^* \overline{\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t\right\}} \psi_n \psi_m^* = \sum_n |a_n \psi_n(q)|^2,$$

т. е. плотность вероятности остается при усреднении по времени конечной.

[2]) Матричное представление физических величин было введено *Гейзенбергом* (*W. Heisenberg*) в 1925 г., еще до открытия *Шредингером* волнового уравнения. «Матричная механика» была затем развита *Борном, Гейзенбергом* и *Иорданом (M. Born, P. Jordan)*.

найдем, что

$$f_{nm}(t) = f_{nm}e^{i\omega_{nm}t}, \tag{11.3}$$

где

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \tag{11.4}$$

есть частота перехода между состояниями n и m, а величины

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \widehat{f} \psi_m \, dq \tag{11.5}$$

составляют не зависящую от времени матрицу величины f, которой обычно и приходится пользоваться[1]).

Матричные элементы производной $\dot{f}$ получаются дифференцированием по времени матричных элементов величины f; это следует непосредственно из того, что

$$\overline{\dot{f}} = \dot{\overline{f}} = \sum_n \sum_m a_n^* a_m \dot{f}_{nm}(t). \tag{11.6}$$

Ввиду (11.3) имеем, таким образом, для матричных элементов $\dot{f}$:

$$\dot{f}_{nm}(t) = i\omega_{nm} f_{nm}(t) \tag{11.7}$$

или (сокращая с обеих сторон временной множитель $\exp(i\omega_{nm}t)$) для не зависящих от времени матричных элементов:

$$(\dot{f})_{nm} = i\omega_{nm} f_{nm} = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m) f_{nm}. \tag{11.8}$$

В целях упрощения обозначений в формулах мы выводим ниже все соотношения для не зависящих от времени матричных элементов; в точности такие же соотношения имеют место и для зависящих от времени матриц.

Для матричных элементов комплексно сопряженной с f величины f^* с учетом определения сопряженного оператора получим

$$(f^*)_{nm} = \int \psi_n^* \widehat{f}^+ \psi_m \, dq = \int \psi_n^* \widetilde{\widehat{f}^*} \psi_m \, dq = \int \psi_m \widehat{f}^* \psi_n^* \, dq,$$

т. е.

$$(f^*)_{nm} = (f_{mn})^*. \tag{11.9}$$

[1]) В связи с неопределенностью фазового множителя в нормированных волновых функциях (см. § 2) матричные элементы f_{nm} (и $f_{nm}(t)$) тоже определены лишь с точностью до множителей вида $\exp[i(\alpha_m - \alpha_n)]$. И здесь эта неопределенность не отражается на физических результатах.

Для вещественных физических величин, которые мы обычно только и рассматриваем, имеем, следовательно,

$$f_{nm} = f^*_{mn} \tag{11.10}$$

(f^*_{mn} стоит вместо $(f_{mn})^*$). Такие матрицы, как и соответствующие им операторы, называют *эрмитовыми*.

Матричные элементы с $n = m$ называют *диагональными*. Эти элементы вообще не зависят от времени, а из (11.10) ясно, что они вещественны. Элемент f_{nn} представляет собой среднее значение величины f в состоянии ψ_n.

Нетрудно получить *правило умножения* матриц. Для этого заметим предварительно, что имеет место формула

$$\widehat{f}\psi_n = \sum_m f_{mn}\psi_m. \tag{11.11}$$

Это есть не что иное, как разложение функции $\widehat{f}\psi_n$ по функциям ψ_m с коэффициентами, определяемыми согласно общему правилу (3.5). Имея в виду эту формулу, запишем для результата воздействия на функцию ψ_n произведения двух операторов:

$$\widehat{f}\widehat{g}\psi_n = \widehat{f}(\widehat{g}\psi_n) = \widehat{f}\sum_k g_{kn}\psi_k = \sum_k g_{kn}\widehat{f}\psi_k = \sum_{k,m} g_{kn}f_{mk}\psi_m.$$

Поскольку, с другой стороны, должно быть

$$\widehat{f}\widehat{g}\psi_n = \sum_m (fg)_{mn}\psi_m,$$

то мы приходим к результату, что матричные элементы произведения fg определяются формулой

$$(fg)_{mn} = \sum_k f_{mk}g_{kn}. \tag{11.12}$$

Это правило совпадает с принятым в математике правилом перемножения матриц: строки первой в произведении матрицы перемножаются со столбцами второй.

Задание матрицы эквивалентно заданию самого оператора. В частности, оно позволяет в принципе определить собственные значения данной физической величины и соответствующие им собственные функции.

Будем рассматривать значения всех величин в некоторый определенный момент времени и разложим произвольную волновую функцию Ψ (в этот момент времени) по собственным функциям гамильтониана, т. е. по не зависящим от времени волновым функциям ψ_m стационарных состояний:

$$\Psi = \sum_m c_m\psi_m, \tag{11.13}$$

где коэффициенты разложения обозначены через c_m. Подставим это разложение в уравнение $\widehat{f}\Psi = f\Psi$, определяющее собственные значения и собственные функции величины f. Имеем

$$\sum_m c_m(\widehat{f}\psi_m) = f\sum_m c_m\psi_m.$$

Умножим это уравнение с обеих сторон на ψ_n^* и проинтегрируем по dq. Каждый из интегралов $\int \psi_n^*\widehat{f}\psi_m\,dq$ в левой части равенства есть соответствующий матричный элемент f_{nm}. В правой же части все интегралы $\int \psi_n^*\psi_m\,dq$ с $m \neq n$ исчезают в силу ортогональности функций ψ_m, а $\int \psi_n^*\psi_n\,dq = 1$ в силу их нормировки[1]):

$$\sum_m f_{nm}c_m = fc_n, \tag{11.14}$$

или

$$\sum_m (f_{nm} - f\delta_{nm})c_m = 0,$$

где

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 0, & n \neq m, \\ 1, & n = m. \end{cases}$$

Таким образом, мы получили систему алгебраических однородных уравнений первой степени (с неизвестными c_m). Как известно, такая система обладает отличными от нуля решениями лишь при условии обращения в нуль определителя, составленного из коэффициентов в уравнениях, т. е. при условии

$$|f_{nm} - f\delta_{nm}| = 0. \tag{11.15}$$

Корни этого уравнения (в котором f рассматривается как неизвестное) и представляют собой возможные значения величины f. Совокупность же величин c_m, удовлетворяющих уравнениям (11.14) с f, равным какому-либо из этих значений, определяет соответствующую собственную функцию.

[1]) В соответствии с общим правилом (§ 5) совокупность коэффициентов c_n разложения (11.13) можно рассматривать как волновую функцию в «энергетическом представлении» (причем переменной является индекс n, нумерующий собственные значения энергии). Матрица же f_{nm} играет при этом роль оператора $\widehat{f}$ в этом представлении, действие которого на волновую функцию определяется выражением в левой части уравнения (11.14). Формула $\overline{f} = \sum\sum c_n^*(f_{nm}c_m)$ соответствует тогда общему выражению среднего значения величины через ее оператор и волновую функцию данного состояния.

Если в определении (11.5) матричных элементов величины f взять в качестве ψ_n собственные функции этой же величины, то в силу уравнения $\widehat{f}\psi_n = f_n\psi_n$ будем иметь

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \widehat{f}\psi_m \, dq = f_m \int \psi_n^*\psi_m \, dq.$$

Ввиду ортогональности и нормировки функций ψ_m это дает $f_{nm} = 0$ при $n \neq m$ и $f_{mm} = f_m$. Таким образом, оказываются отличными от нуля только диагональные матричные элементы, причем каждый из них равен соответствующему собственному значению величины f; о матрице, у которой отличны от нуля лишь эти элементы, говорят, как о приведенной к *диагональному виду*. В частности, в обычном представлении, с волновыми функциями стационарных состояний в качестве функций ψ_n диагональна матрица энергии (а также матрицы всех других физических величин, которые имеют в стационарных состояниях определенные значения). Вообще, о матрице величины f, определенной с помощью собственных функций некоторого оператора $\widehat{g}$, говорят, как о матрице f в представлении, в котором g диагонально. Везде, где это не оговорено особо, под матрицей физической величины мы будем в дальнейшем понимать матрицу в обычном представлении, в котором диагональна энергия. Все, что сказано выше о зависимости матриц от времени, относится, разумеется, только к этому обычному представлению [1]).

С помощью матричного представления операторов можно доказать упомянутую в § 4 теорему: если два оператора коммутативны друг с другом, то они обладают общей полной системой собственных функций. Пусть $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$ будут двумя такими операторами. Из $\widehat{f}\widehat{g} = \widehat{g}\widehat{f}$ и правила умножения матриц (11.12) следует, что

$$\sum_k f_{mk}g_{kn} = \sum_k g_{mk}f_{kn}.$$

Взяв в качестве системы функций ψ_n, с помощью которых вычисляются матричные элементы, собственные функции оператора $\widehat{f}$, будем иметь $f_{mk} = 0$ при $m \neq k$, так что написанное равенство сведется к равенству $f_{mm}g_{mn} = g_{mn}f_{nn}$ или

$$g_{mn}(f_m - f_n) = 0.$$

Если все собственные значения f_n величины f различны, то при всех $m \neq n$ имеем $f_m - f_n \neq 0$, так что должно быть $g_{mn} = 0$.

[1]) Имея в виду диагональность матрицы энергии, легко убедиться в том, что равенство (11.8) есть написанное в матричном виде операторное соотношение (9.2).

Таким образом, матрица g_{mn} тоже оказывается диагональной, т. е. функции ψ_n являются собственными функциями также и физической величины g. Если же среди значений f_n есть одинаковые (т. е. если есть такие собственные значения, которым соответствуют по нескольку различных собственных функций), то соответствующие каждой такой группе функций ψ_n матричные элементы g_{mn} окажутся, вообще говоря, отличными от нуля. Однако линейные комбинации функций ψ_n, соответствующих одному собственному значению величины f, тоже являются ее собственными функциями; можно всегда выбрать эти комбинации таким образом, чтобы обратить в нуль соответствующие недиагональные матричные элементы g_{mn}, и, таким образом, мы и в этом случае получим систему функций, являющихся собственными функциями одновременно для операторов $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$.

Отметим полезную в приложениях формулу

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{nn} = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}, \tag{11.16}$$

где λ — некоторый параметр, от которого зависит гамильтониан $\widehat{H}$ (а с ним и собственные значения энергии E_n). Действительно, продифференцировав уравнение $(\widehat{H} - E_n)\psi_n = 0$ по λ и затем умножив его слева на ψ_n^*, получим

$$\psi_n^*(\widehat{H} - E_n)\frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} = \psi_n^*\Big(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} - \frac{\partial \widehat{H}}{\partial \lambda}\Big)\psi_n.$$

При интегрировании по dq левая часть этого равенства обращается в нуль, поскольку

$$\int \psi_n^*(\widehat{H} - E_n)\frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}\, dq = \int \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}(\widehat{H} - E_n)^*\psi_n^*\, dq$$

ввиду эрмитовости оператора $\widehat{H}$. Правая же часть дает искомое равенство.

В современной литературе широко применяется система обозначений (введенная *Дираком*), в которой матричные элементы f_{nm} записываются как [1])

$$\langle n|f|m\rangle. \tag{11.17}$$

Этот символ построен так, что его можно рассматривать как «составленный» из обозначения величины f и символов $|m\rangle$ и

[1]) Мы будем пользоваться в этой книге обоими способами обозначения матричных элементов. Обозначение (11.17) в особенности удобно, когда каждый из индексов надо писать в виде совокупности нескольких букв.

$|n\rangle$, обозначающих соответственно начальное и конечное состояния как таковые (вне зависимости от того, в каком представлении используются волновые функции состояний). С помощью этих же символов «составляются» обозначения для коэфициентов разложения волновых функций: если мы имеем полный набор волновых функций, отвечающих состояниям $|n_1\rangle$, $|n_2\rangle$, ..., то коэффициенты разложения по ним волновой функции некоторого состояния $|m\rangle$ обозначаются как $\langle n_i|m\rangle$:

$$\langle n_i|m\rangle = \int \psi^*_{n_i}\psi_m\, dq. \tag{11.18}$$

§ 12. Преобразование матриц

Матричные элементы одной и той же физической величины могут определяться по отношению к различным совокупностям волновых функций. Это могут быть, например, волновые функции стационарных состоянии, описывающихся различными наборами физических величин, или волновые функции стационарных состояний одной и той же системы, находящейся в различных внешних полях. В связи с этим возникает вопрос о преобразовании матриц от одного представления к другому.

Пусть $\psi_n(q)$ и $\psi'_n(q)$ $(n = 1, 2, \dots)$ — две полные системы ортонормированных функций. Они связаны друг с другом некоторым линейным преобразованием

$$\psi'_n = \sum_m S_{mn}\psi_m, \tag{12.1}$$

представляющим собой просто разложение функций ψ'_n по полной системе функций ψ_n. Это преобразование можно записать в операторном виде

$$\psi'_n = \widehat{S}\psi_n. \tag{12.2}$$

Оператор $\widehat{S}$ должен удовлетворять определенному условию, для того чтобы обеспечить ортонормированность функций ψ'_n, если таковыми являются функции ψ_n. Действительно, подставив (12.2) в условие $\int \psi'^*_m\psi'_n\, dq = \delta_{mn}$ и учитывая определение транспонированного оператора (3.14), получим

$$\int (\widehat{S}\psi_n)\widehat{S}^*\psi^*_m\, dq = \int \psi^*_m\widetilde{\widehat{S}}^*\widehat{S}\psi_n\, dq = \delta_{mn}.$$

Для того чтобы это равенство имело место при всех m, n, должно быть $\widetilde{\widehat{S}}^*\widehat{S}=1$, или

$$\widetilde{\widehat{S}}^*\equiv\widehat{S}^+=\widehat{S}^{-1}, \tag{12.3}$$

т. е. обратный оператор совпадает с сопряженным. Операторы, обладающие таким свойством, называют *унитарными*. В силу этого свойства преобразование $\psi_n=\widehat{S}^{-1}\psi'_n$, обратное преобразованию (12.1), дается формулой

$$\psi_n=\sum_m S^*_{nm}\psi'_m. \tag{12.4}$$

Написав равенства $\widehat{S}^+\widehat{S}=1$ или $\widehat{S}\widehat{S}^+=1$ в матричном виде, получим условия унитарности в виде

$$\sum_l S^*_{lm}S_{ln}=\delta_{mn} \tag{12.5}$$

или

$$\sum_l S^*_{ml}S_{nl}=\delta_{mn}. \tag{12.6}$$

Рассмотрим теперь какую-либо физическую величину f и напишем ее матричные элементы в «новом» представлении, т. е. по отношению к функциям ψ'_n. Они даются интегралами

$$\int\psi'^*_m\widehat{f}\psi'_n\,dq=\int(\widehat{S}^*\psi^*_m)(\widehat{f}\,\widehat{S}\psi_n)\,dq=$$

$$=\int\psi^*_m\widetilde{\widehat{S}}^*\widehat{f}\,\widehat{S}\psi_n\,dq=\int\psi^*_m\widehat{S}^{-1}\widehat{f}\,\widehat{S}\psi_n\,dq.$$

Отсюда видно, что матрица оператора $\widehat{f}$ в новом представлении совпадает с матрицей оператора

$$\widehat{f}'=\widehat{S}^{-1}\widehat{f}\,\widehat{S} \tag{12.7}$$

в старом представлении[1]).

[1]) Если $\{\widehat{f},\widehat{g}\}=-i\hbar\widehat{c}$ есть правило коммутации двух операторов $\widehat{f}$ и $\widehat{g}$, то после преобразования (12.7) получим $\{\widehat{f}',\widehat{g}'\}=-i\hbar\widehat{c}'$, т. е. правило остается прежним. В примеч. на с. 46 было отмечено, что $\widehat{c}$ есть квантовый аналог классической скобки Пуассона $[f,g]$. Но в классической механике скобки Пуассона инвариантны по отношению к каноническим преобразованиям переменных (обобщенных координат и импульсов) — см. I, § 45. В этом смысле можно сказать, что унитарные преобразования в квантовой механике играют роль, аналогичную роли канонических преобразований в классической механике.

Сумму диагональных элементов матрицы называют ее *следом* и обозначают как $\mathrm{Sp}\, f$ [1]):

$$\mathrm{Sp}\, f = \sum_n f_{nn}. \tag{12.8}$$

Отметим прежде всего, что след произведения двух матриц не зависит от порядка множителей

$$\mathrm{Sp}(fg) = \mathrm{Sp}(gf). \tag{12.9}$$

Действительно, по правилу умножения матриц имеем

$$\mathrm{Sp}(fg) = \sum_n \sum_k f_{nk} g_{kn} = \sum_k \sum_n g_{kn} f_{nk} = \mathrm{Sp}(gf).$$

Аналогичным образом легко убедиться в том, что для произведения нескольких матриц след не меняется при циклической перестановке множителей; так,

$$\mathrm{Sp}(fgh) = \mathrm{Sp}(hfg) = \mathrm{Sp}(ghf). \tag{12.10}$$

Важнейшим свойством следа является его независимость от выбора системы функций, по отношению к которым определяются матричные элементы. Действительно,

$$\mathrm{Sp}\, f' = \mathrm{Sp}(S^{-1} f S) = \mathrm{Sp}(S S^{-1} f) = \mathrm{Sp}\, f. \tag{12.11}$$

Отметим также, что унитарное преобразование оставляет инвариантной сумму квадратов модулей преобразуемых функций. Действительно, учитывая (12.6), имеем

$$\sum_i |\psi_i'|^2 = \sum_{k,l,i} S_{ki} \psi_k S_{li}^* \psi_l^* = \sum_{k,l} \psi_k \psi_l^* \delta_{kl} = \sum_k |\psi_k|^2. \tag{12.12}$$

Всякий унитарный оператор можно представить в виде

$$\widehat{S} = e^{i\widehat{R}}, \tag{12.13}$$

где $\widehat{R}$ — эрмитов оператор; действительно, из $\widehat{R}^+ = \widehat{R}$ следует, что

$$\widehat{S}^+ = e^{-i\widehat{R}^+} = e^{-i\widehat{R}} = \widehat{S}^{-1}.$$

Отметим разложение

$$\widehat{f}' = \widehat{S}^{-1} \widehat{f}\, \widehat{S} = \widehat{f} + \{\widehat{f}, i\widehat{R}\} + \frac{1}{2}\{\{\widehat{f}, i\widehat{R}\}, i\widehat{R}\} + \ldots, \tag{12.14}$$

[1]) От немецкого слова Spur — след. Используется также обозначение Tr от английского trace. Разумеется, рассмотрение следа матрицы предполагает сходимость суммы по n.

в котором легко убедиться прямой проверкой путем разложения множителей $\exp(\pm i\widehat{R})$ по степеням оператора $\widehat{R}$. Это разложение может оказаться полезным, когда $\widehat{R}$ пропорционален малому параметру, так что (12.14) становится разложением по степеням этого параметра.

§ 13. Гейзенберговское представление операторов

В излагаемом математическом аппарате квантовой механики операторы, соответствующие различным физическим величинам, действуют на функции координат и сами по себе явной зависимости от времени обычно не содержат. Зависимость средних значений физических величин от времени возникает лишь через временную зависимость волновой функции состояния согласно формуле

$$\overline{f}(t) = \int \Psi^*(q,t)\widehat{f}\Psi(q,t)\,dq. \tag{13.1}$$

Аппарат квантовой механики можно, однако, сформулировать и в несколько другом, эквивалентном, виде, в котором зависимость от времени перенесена с волновых функций на операторы. Хотя в этой книге мы не будем пользоваться таким представлением (так называемым *гейзенберговским* в отличие от *шредингеровского*) операторов, мы сформулируем его здесь, имея в виду дальнейшие применения в релятивистской теории. Введем унитарный (ср. (12.13)) оператор

$$\widehat{S} = \exp\Big(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t\Big), \tag{13.2}$$

где $\widehat{H}$ — гамильтониан системы. По определению, его собственные функции совпадают с собственными функциями оператора $\widehat{H}$, т. е. с волновыми функциями стационарных состояний $\psi_n(q)$, причем

$$\widehat{S}\psi_n(q) = \exp\Big(-\frac{i}{\hbar}E_n t\Big)\psi_n(q). \tag{13.3}$$

Отсюда следует, что разложение (10.3) произвольной волновой функции Ψ по волновым функциям стационарных состояний может быть записано в операторной форме как

$$\Psi(q,t) = \widehat{S}\Psi(q,0), \tag{13.4}$$

т. е. действие оператора $\widehat{S}$ приводит к переводу волновой функции системы в некоторый начальный момент времени в волновую функцию в произвольный момент времени.

Введя, в соответствии с (12.7), зависящий от времени оператор

$$\widehat{f}(t) = \widehat{S}^{-1}\widehat{f}\,\widehat{S}, \tag{13.5}$$

будем иметь

$$\overline{f}(t) = \int \Psi^*(q,0)\widehat{f}(t)\Psi(q,0)\,dq, \tag{13.6}$$

т. е. представим формулу для среднего значения величины f (являющуюся определением операторов) в виде, в котором зависимость от времени полностью перенесена на оператор.

Очевидно, что матричные элементы оператора (13.5), по отношению к волновым функциям стационарных состояний совпадают с зависящими от времени матричными элементами $f_{nm}(t)$, определяемыми формулой (11.3).

Наконец, продифференцировав выражение (13.5) по времени (предполагая при этом сами операторы $\widehat{f}$ и $\widehat{H}$ не содержащими t), получим уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t}\widehat{f}(t) = \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}\widehat{f}(t) - \widehat{f}(t)\widehat{H}], \tag{13.7}$$

аналогичное формуле (9.2), но имеющее несколько иной смысл: выражение (9.2) представляет собой определение оператора $\widehat{\dot{f}}$, соответствующего физической величине $\dot{f}$, между тем как в левой части уравнения (13.7) стоит производная по времени от оператора самой величины f.

§ 14. Матрица плотности

Описание системы с помощью волновой функции соответствует наиболее полному возможному в квантовой механике описанию — в смысле, указанном в конце § 1.

С состояниями, не допускающими такого описания, мы столкнемся, рассмотрев систему, являющуюся частью некоторой большей замкнутой системы. Предположим, что замкнутая система в целом находится в некотором состоянии, описываемом волновой функцией $\Psi(q,x)$, где x обозначает совокупность координат рассматриваемой системы, а q — остальные координаты замкнутой системы. Эта функция, вообще говоря, отнюдь не распадается на произведение функций только от x и

только от q, так что система не обладает своей волновой функцией [1]).

Пусть f есть некоторая физическая величина, относящаяся к нашей системе. Ее оператор действует поэтому только на координаты x, но не на q. Среднее значение этой величины в рассматриваемом состоянии есть

$$\overline{f} = \iint \Psi^*(q,x)\widehat{f}\Psi(q,x)\,dq\,dx. \tag{14.1}$$

Введем функцию $p(x,x')$, определяемую соотношением

$$\rho(x,x') = \int \Psi(q,x)\Psi^*(q,x')\,dq, \tag{14.2}$$

где интегрирование производится только по координатам q; ее называют *матрицей плотности* системы. Из определения (14.2) очевидно, что она обладает свойством «эрмитовости»

$$\rho^*(x,x') = \rho(x',x). \tag{14.3}$$

«Диагональные элементы» матрицы плотности

$$\rho(x,x) = \int |\Psi(q,x)|^2\,dq$$

определяют распределение вероятности для координат системы.

С помощью матрицы плотности среднее значение $\overline{f}$ можно написать в виде

$$\overline{f} = \int [\widehat{f}\rho(x,x')]_{x'=x}\,dx. \tag{14.4}$$

Здесь $\widehat{f}$ действует в функции $\rho(x,x')$ только на переменные x; после вычисления результата воздействия надо положить $x'=x$. Мы видим, что, зная матрицу плотности, можно вычислить среднее значение любой величины, характеризующей систему. Отсюда следует, что с помощью $\rho(x,x')$ можно определить также и вероятности различных значений физических величин системы. Таким образом, состояние системы, не обладающей волновой функцией, может быть описано матрицей плотности. Матрица плотности не содержит координат q, не относящихся

[1]) Для того чтобы $\Psi(q,x)$ распалось (в данный момент времени) на такое произведение, измерение, в результате которого было создано данное состояние, должно полным образом описывать рассматриваемую систему и остальную часть замкнутой системы в отдельности. Для того же чтобы $\Psi(q,x)$ продолжало иметь такой вид в будущие моменты времени, необходимо также, чтобы эти части замкнутой системы не взаимодействовали друг с другом (см. § 2). Ни то, ни другое нами теперь не предполагается.

к данной системе, хотя, разумеется, по существу зависит от состояния замкнутой системы в целом.

Описание с помощью матрицы плотности является наиболее общей формой квантовомеханического описания систем. Описание же с помощью волновой функции является частным случаем, отвечающим матрице плотности вида $\rho(x,x') = \Psi(x)\Psi^*(x')$. Между этим частным случаем и общим случаем имеется следующее важное различие. Для состояния, обладающего волновой функцией (такое состояние называют *чистым*), всегда существует такая полная система измерительных процессов, которые приводят с достоверностью к определенным результатам (математически это означает, что Ψ есть собственная функция какого-либо оператора). Для состояний же, обладающих лишь матрицей плотности (их называют *смешанными*), не существует полной системы измерений, которые приводили бы к однозначно предсказуемым результатам.

Предположим, что рассматриваемая система замкнута или стала таковой, начиная с некоторого момента времени; выведем уравнение, определяющее изменение ее матрицы плотности со временем, аналогичное волновому уравнению для Ψ-функции. Вывод можно упростить, заметив, что искомое линейное дифференциальное уравнение для $\rho(x,x',t)$ должно удовлетворяться и в том частном случае, когда система обладает волновой функцией, т. е.

$$\rho(x,x',t) = \Psi(x,t)\Psi^*(x',t).$$

Дифференцируя по времени и воспользовавшись волновым уравнением (8.1), имеем

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = i\hbar\Psi^*(x',t)\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} + i\hbar\Psi(x,t)\frac{\partial\Psi^*(x',t)}{\partial t} = \\ = \Psi^*(x',t)\widehat{H}\Psi(x,t) - \Psi(x,t)\widehat{H}'^*\Psi^*(x',t),$$

где $\widehat{H}$ — гамильтониан системы, действующий на функции от x, а $\widehat{H}'$ — тот же оператор, действующий на функции от x'. Функции $\Psi^*(x',t)$ и $\Psi(x,t)$ можно ввести под знаки операторов соответственно $\widehat{H}$ и $\widehat{H}'$, и, таким образом, получим искомое уравнение

$$i\hbar\frac{\partial\rho(x,x',t)}{\partial t} = (\widehat{H} - \widehat{H}'^*)\rho(x,x',t). \qquad (14.5)$$

Пусть $\Psi_n(x,t)$ — волновые функции стационарных состояний системы, т. е. собственные функции гамильтониана. Разложим матрицу плотности по этим функциям; разложение

представляет собой двойной ряд

$$\rho(x,x',t)=\sum_m\sum_n a_{mn}\Psi_n^*(x',t)\Psi_m(x,t)=$$
$$=\sum_m\sum_n a_{mn}\psi_n^*(x')\psi_m(x)\exp\Big(\frac{i}{\hbar}(E_n-E_m)t\Big). \quad (14.6)$$

Это разложение играет для матрицы плотности роль, аналогичную роли разложения (10.3) для волновых функций. Вместо совокупности коэффициентов a_n мы имеем здесь двойную совокупность коэффициентов a_{mn}. Эти величины обладают, очевидно, как и сама матрица плотности, свойством эрмитовости

$$a_{nm}^*=a_{mn}. \quad (14.7)$$

Для среднего значения некоторой величины f имеем, подставляя (14.6) в (14.4):

$$\overline{f}=\sum_m\sum_n a_{mn}\int\Psi_n^*(x,t)\widehat{f}\Psi_m(x,t)\,dx,$$

или

$$\overline{f}=\sum_m\sum_n a_{mn}f_{nm}(t)=\sum_m\sum_n a_{mn}f_{nm}\exp\Big(\frac{i}{\hbar}(E_n-E_m)t\Big), \quad (14.8)$$

где f_{nm} — матричные элементы величины f. Это выражение аналогично формуле (11.1)[1]).

Величины a_{mn} должны удовлетворять определенным неравенствам. «Диагональные элементы» $\rho(x,x)$ матрицы плотности, определяющие распределение вероятности для координат, должны, очевидно, быть величинами положительными. Из выражения (14.6) (с $x'=x$) поэтому следует, что построенная на коэффициентах a_{mn} квадратичная форма вида

$$\sum_n\sum_m a_{mn}\xi_n^*\xi_m$$

(где ξ_n — произвольные комплексные величины) должна быть существенно положительной. Это накладывает на величины a_{mn} известные из теории квадратичных форм условия. В частности, должны быть положительными все диагональные элементы

$$a_{nn}\geqslant 0, \quad (14.9)$$

[1]) Величины a_{mn} составляют матрицу плотности в энергетическом представлении. Описание состояний системы с помощью такой матрицы было введено независимо *Ландау* и *Блохом* (*F. Bloch*) в 1927 г.

а каждые три величины a_{nn}, a_{mm}, a_{mn} должны удовлетворять неравенству

$$a_{nn}a_{mm} \geqslant |a_{mn}|^2. \tag{14.10}$$

«Чистому» случаю, в котором матрица плотности сводится к произведению функций, соответствует матрица a_{mn} вида

$$a_{mn} = a_m a_n^*. \tag{14.11}$$

Укажем простой критерий, позволяющий легко определить по матрице a_{mn} имеем ли мы дело с «чистым» или «смешанным» состоянием. В чистом случае имеем

$$(a^2)_{mn} = \sum_k a_{mk}a_{kn} = \sum_k a_k^* a_m a_n^* a_k = a_m a_n^* \sum_k |a_k|^2 = a_m a_n^*$$

или

$$(a^2)_{mn} = a_{mn}, \tag{14.12}$$

т. е. квадрат матрицы плотности совпадает с ней самой.

§ 15. Импульс

Рассмотрим замкнутую систему частиц, не находящуюся во внешнем поле. Поскольку все положения такой системы как целого в пространстве эквивалентны, то можно утверждать, что гамильтониан системы не изменится при параллельном переносе системы на произвольное расстояние. Достаточно потребовать выполнения этого условия для произвольного бесконечно малого смещения; тогда оно будет выполняться и для всякого конечного смещения.

Бесконечно малое параллельное смещение на расстояние $\delta\mathbf{r}$ означает преобразование, при котором радиусы-векторы $\mathbf{r}_a$ всех частиц (a — номер частицы) получают одинаковое приращение $\delta\mathbf{r}$: $\mathbf{r}_a \to \mathbf{r}_c + \delta\mathbf{r}$. Произвольная функция $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ координат частиц при таком преобразовании переходит в функцию

$$\psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}, \dots)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) + \delta\mathbf{r}\sum_a \nabla_a\psi = \\ = \left(1 + \delta\mathbf{r}\sum_a \nabla_a\right)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$$

(∇_a — оператор дифференцирования по $\mathbf{r}_a$). Выражение

$$1 + \delta\mathbf{r}\sum_a \nabla_a$$

есть оператор бесконечно малого переноса, переводящий функцию $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ в функцию $\psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}, \dots)$.

Утверждение, что некоторое преобразование не меняет гамильтониана, означает, что если произвести это преобразование над функцией $\widehat{H}\psi$, то результат будет таким же, как если произвести его только над функцией ψ и лишь затем применить к ней оператор $\widehat{H}$. Математически это может быть записано следующим образом. Пусть $\widehat{O}$ есть оператор, «производящий» рассматриваемое преобразование. Тогда имеем $\widehat{O}(\widehat{H}\psi) = \widehat{H}(\widehat{O}\psi)$, откуда

$$\widehat{O}\widehat{H} - \widehat{H}\widehat{O} = 0,$$

т. е. гамильтониан должен быть коммутативен с оператором $\widehat{O}$.

В данном случае оператором $\widehat{O}$ является оператор бесконечно малого переноса. Поскольку единичный оператор (оператор умножения на 1) коммутативен, конечно, со всяким вообще оператором, а постоянный множитель $\delta\mathbf{r}$ может быть вынесен из-под знака $\widehat{H}$, то условие $\widehat{O}\widehat{H} - \widehat{H}\widehat{O} = 0$ сводится здесь к условию

$$\left(\sum_a \nabla_a\right)\widehat{H} - \widehat{H}\left(\sum_a \nabla_a\right) = 0. \tag{15.1}$$

Как мы уже знаем, коммутативность некоторого оператора (не содержащего времени явно) с гамильтонианом означает, что соответствующая этому оператору физическая величина сохраняется. Величина, сохранение которой для замкнутой системы следует из свойства однородности пространства, есть импульс системы (ср. I, § 7). Таким образом соотношение (15.1) выражает собой закон сохранения импульса в квантовой механике; оператор $\sum \nabla_a$ должен соответствовать, с точностью до постоянного множителя, полному импульсу системы, а каждый из членов суммы — импульсу отдельной частицы.

Коэффициент пропорциональности между оператором импульса $\widehat{\mathbf{p}}$ и оператором ∇ может быть определен с помощью предельного перехода к классической механике и равен $-i\hbar$:

$$\widehat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla, \tag{15.2}$$

или в компонентах:

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

Действительно, воспользовавшись предельным выражением волновой функции (6.1), имеем

$$\widehat{\mathbf{p}}\Psi = -i\hbar\frac{i}{\hbar}\Psi\nabla S = \Psi\nabla S,$$

т. е. в классическом приближении действие оператора $\widehat{\mathbf{p}}$ сводится к умножению на ∇S. Но градиент действия и есть классический импульс частицы $\mathbf{p}$ (см. I, § 43).

Легко убедиться в том, что оператор (15.2), как и следовало, эрмитов. Действительно, для произвольных функций $\psi(x)$ и $\varphi(x)$, обращающихся на бесконечности в нуль, имеем

$$\int \varphi \widehat{p}_x \psi \, dx = -i\hbar \int \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx = i\hbar \int \psi \frac{\partial \varphi}{\partial x} \, dx = \int \psi \widehat{p}_x^* \varphi \, dx,$$

что и является условием эрмитовости оператора.

Поскольку результат дифференцирования функций по двум различным переменным не зависит от порядка дифференцирования, то ясно, что операторы трех компонент импульса коммутативны:

$$\widehat{p}_x \widehat{p}_y - \widehat{p}_y \widehat{p}_x = 0, \quad \widehat{p}_x \widehat{p}_z - \widehat{p}_z \widehat{p}_x = 0, \quad \widehat{p}_y \widehat{p}_z - \widehat{p}_z \widehat{p}_y = 0. \qquad (15.3)$$

Это значит, что все три компоненты импульса частицы могут одновременно иметь определенные значения.

Найдем собственные функции и собственные значения операторов импульса. Они определяются векторным уравнением

$$-i\hbar \nabla \psi = \mathbf{p} \psi. \qquad (15.4)$$

Его решения имеют вид

$$\psi = \text{const} \cdot e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \qquad (15.5)$$

Одновременное задание всех трех компонент импульса полностью определяет, как мы видим, волновую функцию частицы. Другими словами, величины p_x, p_y, p_z составляют для частицы один из возможных полных наборов физических величин. Их собственные значения образуют непрерывный спектр, простирающийся от $-\infty$ до ∞.

Согласно правилу нормировки собственных функций непрерывного спектра (5.4) интеграл $\int \psi^*_{\mathbf{p}'} \psi_{\mathbf{p}} \, dV$, взятый по всему пространству ($dV = dx\, dy\, dz$), должен быть равен δ-функции $\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p})$ [1]).

По причинам, которые станут ясными из дальнейших применений, более естественна, однако, нормировка собственных функций импульса частицы на δ-функцию от разности импульсов, деленных на $2\pi\hbar$:

$$\int \psi^*_{\mathbf{p}'} \psi_{\mathbf{p}} \, dV = \delta\left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{2\pi\hbar}\right)$$

[1]) Дельта-функция от векторного аргумента $\mathbf{a}$ (трехмерная δ-функция) определяется как произведение δ-функций от каждой из компонент вектора: $\delta(\mathbf{a}) = \delta(a_x)\delta(a_y)\delta(a_z)$.

или, что то же,

$$\int \psi^*_{\mathbf{p}'}\psi_{\mathbf{p}}\,dV = (2\pi\hbar)^3\delta(\mathbf{p}'-\mathbf{p}) \tag{15.6}$$

(поскольку каждый из трех множителей, на которые распадается трехмерная δ-функция, $\delta[(p'_x-p_x)/(2\pi\hbar)]=2\pi\hbar\delta(p'_x-p_x)$ и т. п.).

Интегрирование производится с помощью формулы [1])

$$\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{i\alpha\xi}d\xi = \delta(\alpha). \tag{15.7}$$

Из нее очевидно, что для нормировки, согласно (15.6), в функциях (15.5) надо положить $\mathrm{const} = 1$ [2]):

$$\psi_{\mathbf{p}} = e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \tag{15.8}$$

Разложение произвольной волновой функции $\psi(\mathbf{r})$ по собственным функциям ее импульса представляет собой не что иное, как разложение в интеграл Фурье:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int a(\mathbf{p})\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \int a(\mathbf{p})e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tag{15.9}$$

($d^3p = dp_xdp_ydp_z$). В соответствии с формулой (5.3) коэффициенты разложения равны

$$a(\mathbf{p}) = \int \psi(\mathbf{r})\psi^*_p(\mathbf{r})\,dV = \int \psi(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}dV. \tag{15.10}$$

Функцию $a(\mathbf{p})$ можно рассматривать (см. § 5) как волновую функцию частицы в импульсном представлении:

$$|a(\mathbf{p})|^2\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

— вероятность импульсу иметь значения в интервале d^3p.

[1]) Условный смысл этой формулы состоит в том, что функция, стоящая в левой части равенства, обладает присущим δ-функции свойством (5.8). Действительно, подставив функцию $\delta(x-a)$, выраженную в виде (15.7), в (5.8), получим известную интегральную формулу Фурье

$$f(a) = \iint\limits_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{i\xi(x-a)}\,dx\frac{d\xi}{2\pi}.$$

[2]) Обратим внимание на то, что при такой нормировке плотность вероятности $|\psi|^2 = 1$, т. е. функция нормирована на «одну частицу в единичном объеме». Это совпадение, разумеется, не случайно — ср. ниже примечание на с. 221.

Подобно тому как оператор $\widehat{\mathbf{p}}$ соответствует импульсу, определяя его собственные функции в координатном представлении, можно ввести оператор $\widehat{\mathbf{r}}$ координат частицы в импульсном представлении. Он должен быть определен так, чтобы среднее значение координат могло быть записано в виде

$$\overline{\mathbf{r}} = \int a^*(\mathbf{p})\widehat{\mathbf{r}}a(\mathbf{p})\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{15.11}$$

С другой стороны, это же среднее значение определяется по волновой функции $\psi(\mathbf{r})$ выражением

$$\overline{\mathbf{r}} = \int \psi^*\mathbf{r}\psi\, dV.$$

Подставив $\psi(\mathbf{r})$ в виде (15.9) и интегрируя по частям, имеем

$$\mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) = \int \mathbf{r}a(\mathbf{p})e^{i\mathbf{pr}/\hbar}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \int i\hbar e^{i\mathbf{pr}/\hbar}\frac{\partial a(p)}{\partial \mathbf{p}}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

С помощью этого выражения и учитывая (15.10), находим

$$\overline{\mathbf{r}} = \iint \psi^*(\mathbf{r})i\hbar\frac{\partial a(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}e^{i\mathbf{pr}/\hbar}dV\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \int i\hbar a^*(\mathbf{p})\frac{\partial a(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Сравнив с (15.11), мы видим, что оператор радиуса-вектора в импульсном представлении имеет вид

$$\widehat{\mathbf{r}} = i\hbar\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}. \tag{15.12}$$

Оператор же импульса в этом представлении сводится к умножению на $\mathbf{p}$.

Наконец, выведем формулу, выражающую через $\widehat{\mathbf{p}}$ оператор параллельного переноса в пространстве на любое конечное (а не только бесконечно малое) расстояние $\mathbf{a}$. По определению такого оператора (обозначим его через $\widehat{T}_{\mathbf{a}}$) должно быть

$$\widehat{T}_{\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}).$$

Разлагая функцию $\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a})$ в ряд Тэйлора, имеем

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r}) + \mathbf{a}\frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}} + \ldots$$

или, введя оператор $\widehat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$:

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = \Big[1 + \frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\widehat{\mathbf{p}} + \frac{1}{2}\Big(\frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\widehat{\mathbf{p}}\Big)^2 + \ldots\Big]\psi(\mathbf{r}).$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, представляет собой оператор

$$\widehat{T}_{\mathbf{a}} = \exp\Big(\frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\widehat{\mathbf{p}}\Big). \tag{15.13}$$

Это и есть искомый *оператор конечного смещения.*

§ 16. Соотношения неопределенности

Выведем правила коммутации между операторами импульса и координат. Поскольку результат последовательного дифференцирования по одной из переменных x, y, z и умножения на другую из них не зависит от порядка этих операций, то

$$\widehat{p}_x y - y\widehat{p}_x = 0, \quad \widehat{p}_x z - z\widehat{p}_x = 0 \tag{16.1}$$

и аналогично для $\widehat{p}_y$, $\widehat{p}_z$.

Для вывода правила коммутации $\widehat{p}_x$ с x пишем

$$(\widehat{p}_x x - x\widehat{p}_x)\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) + i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} = -i\hbar\psi.$$

Мы видим, что результат воздействия оператора $\widehat{p}_x x - x\widehat{p}_x$ сводится к умножению функции на $-i\hbar$; то же самое относится, конечно, к коммутации $\widehat{p}_y$ с y и $\widehat{p}_z$ с z. Таким образом, имеем[1])

$$\widehat{p}_x x - x\widehat{p}_x = -i\hbar, \quad \widehat{p}_y y - y\widehat{p}_y = -i\hbar, \quad \widehat{p}_z z - z\widehat{p}_z = -i\hbar. \tag{16.2}$$

Все соотношения (16.1) и (16.2) можно записать вместе в виде

$$\widehat{p}_i x_k - x_k\widehat{p}_i = -i\hbar\delta_{ik}, \quad i,k = x,y,z. \tag{16.3}$$

Прежде чем перейти к выяснению физического смысла этих соотношений и следствий из них, напишем две полезные для дальнейшего формулы. Пусть $f(\mathbf{r})$ — некоторая функция координат, тогда

$$\widehat{\mathbf{p}}f(\mathbf{r}) - f(\mathbf{r})\widehat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla f. \tag{16.4}$$

Действительно,

$$(\widehat{\mathbf{p}}f - f\widehat{\mathbf{p}})\psi = -i\hbar[\nabla(f\psi) - f\nabla\psi] = -i\hbar\psi\nabla f.$$

Аналогичное соотношение имеет место для коммутатора $\mathbf{r}$ с функцией оператора импульса:

$$f(\widehat{\mathbf{p}})\mathbf{r} - \mathbf{r}f(\widehat{\mathbf{p}}) = -i\hbar\frac{\partial f}{\partial\mathbf{p}}. \tag{16.5}$$

Его можно вывести так же как (16.4), если производить вычисления в импульсном представлении, воспользовавшись для операторов координат выражением (15.12).

Соотношения (16.1) и (16.2) показывают, что координата частицы вдоль одной из осей может иметь определенное значение одновременно с компонентами импульса по двум другим осям; координата же и компонента импульса вдоль одной и той же оси

[1]) Эти соотношения, открытые в матричной форме *Гейзенбергом* в 1925 г., послужили отправной точкой в создании квантовой механики.

не существуют одновременно. В частности, частица не может находиться в определенной точке пространства и в то же время иметь определенный импульс $\mathbf{p}$.

Предположим, что частица находится в некоторой конечной области пространства, размеры которой вдоль трех осей порядка величины Δx, Δy, Δz. Пусть, далее, среднее значение импульса частицы есть $\mathbf{p}_0$. Математически это означает, что волновая функция имеет вид $\psi = u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{p}_0\mathbf{r}/\hbar}$, где $u(\mathbf{r})$ — функция, заметно отличная от нуля только в указанной области пространства.

Разложим функцию ψ по собственным функциям оператора импульса (т. е. в интеграл Фурье). Коэффициенты $a(\mathbf{p})$ этого разложения определяются интегралами (15.10) от функций вида $u(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{p}_0-\mathbf{p})\mathbf{r}/\hbar}$. Для того чтобы такой интеграл был заметно отличен от нуля, периоды осциллирующего множителя $e^{i(\mathbf{p}_0-\mathbf{p})\mathbf{r}/\hbar}$ должны быть не малыми по сравнению с размерами Δx, Δy, Δz области, в которой отлична от нуля функция $u(\mathbf{r})$. Это значит, что $a(\mathbf{p})$ будет заметно отличным от нуля лишь для значений $\mathbf{p}$ таких, что $(p_{0x} - p_x)\Delta x/\hbar \lesssim 1, \ldots$ Поскольку $|a(\mathbf{p})|^2$ определяет вероятность различных значений импульса, то интервалы значений p_x, p_y, p_z, в которых $a(\mathbf{p})$ отлично от нуля, — не что иное, как те интервалы значений, в которых могут оказаться компоненты импульса частицы в рассматриваемом состоянии. Обозначая эти интервалы через Δp_x, Δp_y, Δp_z, имеем, таким образом,

$$\Delta p_x \Delta x \sim \hbar, \quad \Delta p_y \Delta y \sim \hbar, \quad \Delta p_z \Delta z \sim \hbar. \tag{16.6}$$

Эти *соотношения неопределенности* были установлены *Гейзенбергом* в 1927 г.

Мы видим, что чем с большей точностью известна координата частицы (т. е. чем меньше Δx), тем больше неопределенность Δp_x в значении компоненты импульса вдоль той же оси, и наоборот. В частности если частица находится в некоторой строго определенной точке пространства ($\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0$), то $\Delta p_x = \Delta p_y = \Delta p_z = \infty$. Это значит, что все значения импульса при этом равновероятны. Наоборот, если частица имеет строго определенный импульс $\mathbf{p}$, то равновероятны все ее положения в пространстве (это видно и непосредственно из волновой функции (15.8), квадрат модуля которой не зависит вовсе от координат).

Если характеризовать неопределенности координат и импульсов средними квадратичными флуктуациями

$$\delta x = \sqrt{\overline{(x - \overline{x})^2}}, \quad \delta p_x = \sqrt{\overline{(p_x - \overline{p}_x)^2}},$$

то можно дать точную оценку наименьшего возможного значения их произведения (*H. Weyl*).

Рассмотрим одномерный случай — пакет с волновой функцией $\psi(x)$, зависящей только от одной координаты; предположим для простоты, что средние значения x и p_x в этом состоянии равны нулю. Исходим из очевидного неравенства

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \left|\alpha x\psi + \frac{d\psi}{dx}\right|^2 dx \geqslant 0,$$

где α — произвольная вещественная постоянная. При вычислении этого интеграла замечаем, что

$$\int x^2|\psi|^2\,dx = (\delta x)^2,$$

$$\int\left(x\frac{d\psi^*}{dx}\psi + x\psi^*\frac{d\psi}{dx}\right)dx = \int x\frac{d|\psi|^2}{dx}\,dx = -\int|\psi|^2 dx = -1,$$

$$\int\frac{d\psi^*}{dx}\frac{d\psi}{dx}dx = -\int\psi^*\frac{d^2\psi}{dx^2}\,dx = \frac{1}{\hbar^2}\int\psi^*\widehat{p}_x^2\psi\,dx = \frac{1}{\hbar^2}(\delta p_x)^2,$$

и получаем

$$\alpha^2(\delta x^2) - \alpha + \frac{(\delta p_x)^2}{\hbar^2} \geqslant 0.$$

Для того чтобы этот квадратичный (по α) трехчлен был положительным при любых значениях α, его дискриминант должен быть отрицательным. Отсюда получаем неравенство

$$\delta x\delta p_x \geqslant \hbar/2. \tag{16.7}$$

Наименьшее возможное значение произведения равно $\hbar/2$.

Это значение достигается в волновых пакетах, описываемых функциями вида

$$\psi = \frac{1}{(2\pi)^{1/4}\sqrt{\delta x}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}p_0x - \frac{x^2}{4(\delta x)^2}\right), \tag{16.8}$$

где p_0 и δx — постоянные. Вероятности различных значений координаты в таком состоянии

$$|\psi|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta x}\exp\left(-\frac{x^2}{2(\delta x)^2}\right),$$

т. е. распределены вокруг начала координат (среднее значение $\overline{x} = 0$) по закону Гаусса со средней квадратичной флуктуацией δx. Волновая функция в импульсном представлении

$$a(p_x) = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\psi(x)\exp\left(-i\frac{p_xx}{\hbar}\right)dx.$$

Вычисление интеграла приводит к выражению вида

$$a(p_x) = \text{const} \cdot \exp\Big(-\frac{(\delta x)^2 (p_x - p_0)^2}{\hbar^2}\Big).$$

Распределение вероятностей значений импульса, $|a(p_x)|^2$, тоже является гауссовым вокруг среднего $\overline{p}_x = p_0$ и со средней квадратичной флуктуацией $\delta p_x = \hbar/2\delta x$, так что произведение $\delta p_x \delta x$ имеет как раз значение $\hbar/2$.

Наконец, выведем еще одно полезное соотношение. Пусть f и g — две физические величины, операторы которых удовлетворяют правилу коммутации

$$\widehat{f}\widehat{g} - \widehat{g}\widehat{f} = -i\hbar\widehat{c}, \tag{16.9}$$

где $\widehat{c}$ — оператор некоторой физической величины c. В правой части равенства введен множитель $\hbar$ в соответствии с тем, что в классическом пределе (т. е. при $\hbar \to 0$) все вообще операторы физических величин сводятся к умножению на эти величины и коммутативны друг с другом. Таким образом, в «квазиклассическом» случае можно в первом приближении правую часть равенства (16.9) считать равной нулю. В следующем же приближении можно заменить оператор $\widehat{c}$ оператором простого умножения на величину c. Тогда получится

$$\widehat{f}\widehat{g} - \widehat{g}\widehat{f} = -i\hbar c.$$

Это равенство в точности аналогично соотношению $\widehat{p}_x x - x\widehat{p}_x = -i\hbar$ с той лишь разницей, что вместо постоянной $\hbar$ в нем стоит величина $\hbar c$[1]). В связи с этим по аналогии с соотношением $\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$ мы приходим к выводу, что в квазиклассическом случае для величин f, g имеет место соотношение неопределенности

$$\Delta f \Delta g \sim \hbar c. \tag{16.10}$$

В частности, если одной из величин является энергия ($f \equiv H$), а оператор другой (g) не зависит явно от времени, то, согласно (9.2), $c = \dot{g}$ и соотношение неопределенности в квазиклассическом случае

$$\Delta E \Delta g \sim \hbar \dot{g}. \tag{16.11}$$

[1]) Классическая величина c есть скобка Пуассона величин f и g (см. примеч. на с. 46).

ГЛАВА III

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

§ 17. Уравнение Шредингера

Вид волнового уравнения физической системы определяется ее гамильтонианом, приобретающим в силу этого фундаментальное значение во всем математическом аппарате квантовой механики.

Вид гамильтониана свободной частицы устанавливается уже общими требованиями, связанными с однородностью и изотропией пространства и принципом относительности Галилея. В классической механике эти требования приводят к квадратичной зависимости энергии частицы от ее импульса: $E = p^2/2m$, где постоянная m называется массой частицы (см. I, § 4). В квантовой механике те же требования приводят к такому же соотношению для собственных значений энергии и импульса — одновременно измеримых сохраняющихся (для свободной частицы) величин.

Но для того чтобы соотношение $E = p^2/2m$ имело место для всех собственных значений энергии и импульса, оно должно быть справедливым и для их операторов:

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m}(\widehat{p}_x^2 + \widehat{p}_y^2 + \widehat{p}_z^2). \tag{17.1}$$

Подставив сюда (15.2), получим гамильтониан свободно движущейся частицы в виде

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta, \tag{17.2}$$

где $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ — оператор Лапласа. Гамильтониан системы невзаимодействующих частиц равен сумме гамильтонианов каждой из них:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_a \frac{\Delta_a}{m_a}, \tag{17.3}$$

где индекс a нумерует частицы; Δ_a — оператор Лапласа, в котором дифференцирование производится по координатам a-й частицы.

В классической (нерелятивистской) механике взаимодействие частиц описывается аддитивным членом в функции Гамильтона — потенциальной энергией взаимодействия $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$, являющейся функцией координат частиц. Прибавлением такой же функции к гамильтониану системы описывается и взаимодействие частиц в квантовой механике[1]):

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_a \frac{\Delta_a}{m_a} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots); \tag{17.4}$$

первый член можно рассматривать как оператор кинетической энергии, второй — как оператор потенциальной энергии. В частности, гамильтониан для одной частицы, находящейся во внешнем поле,

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}^2}{2m} + U(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x, y, z), \tag{17.5}$$

где $U(x, y, z)$ — потенциальная энергия частицы во внешнем поле.

Подстановка выражений (17.2)–(17.5) в общее уравнение (8.1) дает волновые уравнения для соответствующих систем. Выпишем здесь волновое уравнение для частицы во внешнем поле

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(x, y, z)\Psi. \tag{17.6}$$

Уравнение же (10.2), определяющее стационарные состояния, принимает вид

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + [E - U(x, y, z)]\psi = 0. \tag{17.7}$$

Уравнения (17.6), (17.7) были установлены *Шредингером* в 1926 г. и называются *уравнениями Шредингера.*

Для свободной частицы уравнение (17.7) имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + E\psi = 0. \tag{17.8}$$

Это уравнение имеет конечные во всем пространстве решения при любом положительном значении энергии E. Для состояний с определенными направлениями движения этими решениями являются собственные функции оператора импульса, причем

[1]) Это утверждение не является, конечно, логическим следствием основных принципов квантовой механики и должно рассматриваться как следствие опытных данных.

$E = p^2/2m$. Полные (зависящие от времени) волновые функции таких стационарных состояний имеют вид

$$\Psi = \text{const} \cdot \exp\Big(-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{pr})\Big). \tag{17.9}$$

Каждая такая функция — *плоская волна* — описывает состояние, в котором частица обладает определенными энергией E и импульсом $\mathbf{p}$. Частота этой волны равна $E/\hbar$, а ее волновой вектор $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$; соответствующую длину волны $\lambda = 2\pi\hbar/p$ называют *дебройлевской длиной волны частицы*[1]).

Энергетический спектр свободно движущейся частицы оказывается, таким образом, непрерывным, простираясь от нуля до $+\infty$. Каждое из этих собственных значений (за исключением только значения $E = 0$) вырождено, причем вырождение — бесконечной кратности. Действительно, каждому отличному от нуля значению E соответствует бесконечное множество собственных функций (17.9), отличающихся направлениями вектора $\mathbf{p}$ при одинаковой его абсолютной величине.

Проследим, каким образом происходит в уравнении Шредингера предельный переход к классической механике, рассматривая для простоты всего одну частицу во внешнем поле. Подставив в уравнение Шредингера (17.6) предельное выражение (6.1) волновой функции $\Psi = ae^{iS/\hbar}$, получим, произведя дифференцирования,

$$a\frac{\partial S}{\partial t} - i\hbar\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m}(\nabla S)^2 - \frac{i\hbar}{2m}a\Delta S - \frac{i\hbar}{m}\nabla S\nabla a - \frac{\hbar}{2m}\Delta a + Ua = 0.$$

В этом уравнении имеются чисто вещественные и чисто мнимые члены (напомним, что S и a вещественны); приравнивая те и другие в отдельности нулю, получим два уравнения:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U - \frac{\hbar^2}{2ma}\Delta a = 0,$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m}\Delta S + \frac{1}{m}\nabla S\nabla a = 0.$$

Пренебрегая в первом из этих уравнений членом, содержащим $\hbar^2$, получим

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U = 0, \tag{17.10}$$

т. е., как и следовало, классическое уравнение Гамильтона–Якоби для действия S частицы. Мы видим, кстати, что при $\hbar \to 0$

[1]) Понятие о волне, связанной с частицей, было впервые введено *де Бройлем* (L. de Broglie) в 1924 г.

классическая механика справедлива с точностью до величин первого (а не нулевого) порядка по $\hbar$ включительно.

Второе из полученных уравнений после умножения на $2a$ может быть переписано в виде

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \operatorname{div}\left(a^2 \frac{\nabla S}{m}\right) = 0. \tag{17.11}$$

Это уравнение имеет наглядный физический смысл: a^2 есть плотность вероятности нахождения частицы в том или ином месте пространства ($|\Psi|^2 = a^2$); $\nabla S/m = \mathbf{p}/m$ есть классическая скорость $\mathbf{v}$ частицы. Поэтому уравнение (17.11) есть не что иное, как уравнение непрерывности, показывающее, что плотность вероятности «перемещается» по законам классической механики с классической скоростью $\mathbf{v}$ в каждой точке.

З а д а ч а

Найти закон преобразования волновой функции при преобразовании Галилея.

Р е ш е н и е. Произведем преобразование над волновой функцией свободного движения частицы (плоской волной). Поскольку всякая функция Ψ может быть разложена по плоским волнам, то тем самым будет найден закон преобразования и для произвольной волновой функции.

Плоские волны в системах отсчета K и K' (K' движется относительно K со скоростью $\mathbf{V}$):

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \text{const} \cdot \exp[i(\mathbf{pr} - Et)/\hbar],$$
$$\Psi'(\mathbf{r}', t) = \text{const} \cdot \exp[i(\mathbf{p}'\mathbf{r}' - E't)/\hbar],$$

причем $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{V}t$, а импульсы и энергии частицы в обеих системах связаны друг с другом формулами

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' + m\mathbf{V}, \quad E = E' + \mathbf{V}\mathbf{p}' + mV^2/2$$

(см. I, § 8). Подставив эти выражения в Ψ, получим

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi'(\mathbf{r}', t) \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(m\mathbf{V}\mathbf{r}' + \frac{mV^2}{2}t\right)\right] =$$
$$= \Psi'(\mathbf{r} - \mathbf{V}t, t) \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(m\mathbf{V}\mathbf{r} - \frac{mV^2}{2}t\right)\right]. \tag{1}$$

В таком виде эта формула уже не содержит величин, характеризующих свободное движение частицы, и устанавливает искомый общий закон преобразования волновой функции произвольного состояния частицы. Для системы частиц в показателе экспоненты в (1) должна стоять сумма по частицам.

§ 18. Основные свойства уравнения Шредингера

Условия, которым должны удовлетворять решения уравнения Шредингера, имеют весьма общий характер. Прежде всего волновая функция должна быть однозначной и непрерывной во

всем пространстве. Требование непрерывности сохраняется и в тех случаях, когда само поле $U(x, y, z)$ имеет поверхности разрыва. На такой поверхности должны оставаться непрерывными как волновая функция, так и ее производные. Непрерывность последних, однако, не имеет места, если за некоторой поверхностью потенциальная энергия U обращается в бесконечность. В область пространства, где $U = \infty$, частица вообще не может проникнуть, т. е. в этой области должно быть везде $\psi = 0$. Непрерывность ψ требует, чтобы на границе этой области ψ обращалось в нуль; производные же от ψ в этом случае испытывают, вообще говоря, скачок.

Если поле $U(x, y, z)$ нигде не обращается в бесконечность, то волновая функция тоже должна быть конечной во всем пространстве. Это же условие должно соблюдаться и в тех случаях, когда U обращается в некоторой точке в бесконечность, но не слишком быстро — как $1/r^s$ с $s < 2$ (см. также § 35).

Пусть $U_{\min}$ есть минимальное значение функции $U(x, y, z)$. Поскольку гамильтониан частицы есть сумма двух членов — операторов кинетической $\widehat{T}$ и потенциальной U энергий, то среднее значение энергии в произвольном состоянии равно сумме $\overline{E} = \overline{T} + \overline{U}$. Но так как все собственные значения оператора $\widehat{T}$ (совпадающего с гамильтонианом свободной частицы) положительны, то и среднее значение $\overline{T} > 0$. Имея также в виду очевидное неравенство $\overline{U} > U_{\min}$, найдем, что и $\overline{E} > U_{\min}$. Поскольку это неравенство имеет место для любого состояния, то ясно, что оно справедливо и для всех собственных значений энергии

$$E_n > U_{\min}. \tag{18.1}$$

Рассмотрим частицу, движущуюся в силовом поле, исчезающем на бесконечности; функцию $U(x, y, z)$, как обычно принято, определим так, чтобы на бесконечности она обращалась в нуль. Легко видеть, что спектр отрицательных собственных значений энергии будет тогда дискретным, т. е. все состояния с $E < 0$ в исчезающем на бесконечности поле являются связанными. Действительно, в стационарных состояниях непрерывного спектра, соответствующих инфинитному движению, частица находится на бесконечности (см. § 10). Но на достаточно больших расстояниях наличием поля можно пренебречь, и движение частицы может рассматриваться как свободное; при свободном же движении энергия может быть только положительной.

Напротив, положительные собственные значения образуют непрерывный спектр и соответствуют инфинитному движению; при $E > 0$ уравнение Шредингера, вообще говоря, не имеет

(в рассматриваемом поле) решений, для которых бы интеграл $\int |\psi|^2\, dV$ сходился[1]).

Обратим внимание на то, что в квантовой механике при финитном движении частица может находиться и в тех областях пространства, в которых $E < U$, вероятность $|\psi|^2$ нахождения частицы хотя и стремится быстро к нулю в глубь такой области, но на всех конечных расстояниях все же отлична от нуля. В этом отношении имеется принципиальное отличие от классической механики, в которой частица вообще не может проникнуть в область, где $U > E$. В классической механике невозможность проникновения в эту область связана с тем, что при $E < U$ кинетическая энергия была бы отрицательной, т. е. скорость — мнимой. В квантовой механике собственные значения кинетической энергии тоже положительны; тем не менее мы не приходим здесь к противоречию, так как если процессом измерения частица локализуется в некоторой определенной точке пространства, то в результате этого же процесса состояние частицы нарушается таким образом, что она вообще перестает обладать какой-либо определенной кинетической энергией.

Если во всем пространстве $U(x, y, z) > 0$ (причем на бесконечности $U \to 0$), то в силу неравенства (18.1) имеем $E_n > 0$. Поскольку, с другой стороны, при $E > 0$ спектр должен быть непрерывным, то отсюда следует, что в рассматриваемом случае дискретный спектр вообще отсутствует, т. е. возможно только инфинитное движение частицы.

Предположим, что U в некоторой точке (которую выберем в качестве начала координат) обращается в $-\infty$ по закону

$$U \approx -\alpha/r^s, \quad \alpha > 0. \tag{18.2}$$

Рассмотрим волновую функцию, конечную в некоторой малой области (радиуса r_0) вокруг начала координат и равную нулю вне ее. Неопределенность в значениях координат частицы в таком волновом пакете порядка r_0; поэтому неопределенность в значении импульса $\sim \hbar/r_0$. Среднее значение кинетической энергии в этом состоянии порядка величины $\hbar^2/mr_0^2$, а среднее значение потенциальной энергии порядка $-\alpha/r_0^s$. Предположим сначала, что $s > 2$. Тогда сумма $\hbar^2/mr_0^2 - \alpha/r_0^s$ при достаточно малых r_0 принимает сколь угодно большие по абсолютной величине отрицательные значения. Но если средняя энергия может принимать такие значения, то это во всяком случае означает, что существуют отрицательные собственные значения энергии,

[1]) С чисто математической точки зрения надо, однако, оговориться, что при некоторых видах функции $U(x, y, z)$ (не имеющих физического значения) из непрерывного спектра может выпадать дискретный набор значений.

сколь угодно большие по абсолютной величине. Уровням энергии с большим $|E|$ соответствует движение частицы в очень малой области пространства вокруг начала координат. «Нормальное» состояние будет соответствовать частице, находящейся в самом начале координат, т. е. произойдет «падение» частицы в точку $r = 0$.

Если же $s < 2$, то энергия не может принимать сколь угодно больших по абсолютной величине отрицательных значений. Диагональный спектр начинается с некоторого конечного отрицательного значения. Падения частицы на центр в этом случае не происходит. Обратим внимание на то, что в классической механике падение частицы на центр в принципе возможно во всяком поле притяжения (т. е. при любом положительном s). Случай $s = 2$ будет рассмотрен особо в § 35.

Далее, исследуем характер энергетического спектра в зависимости от поведения поля на больших расстояниях. Предположим, что при $r \to \infty$ потенциальная энергия, будучи отрицательной, стремится к нулю по степенному закону (18.2) (в этой формуле теперь r велико). Рассмотрим волновой пакет, «заполняющий» шаровой слой большого радиуса r_0 и толщины $\Delta r \ll r_0$. Тогда снова порядок величины кинетической энергии будет $\hbar^2/m(\Delta r)^2$, а потенциальной: $-\alpha/r_0^s$. Будем увеличивать r_0, увеличивая одновременно и Δr (так, чтобы Δr росло пропорционально r_0). Если $s < 2$, то при достаточно больших r_0 сумма $\hbar^2/m(\Delta r)^2 - \alpha/r_0^s$ станет отрицательной. Отсюда следует, что существуют стационарные состояния с отрицательной энергией, в которых частица может с заметной вероятностью находиться на больших расстояниях от начала координат. Но это означает, что существуют сколь угодно малые по абсолютной величине отрицательные уровни энергии (надо помнить, что в области пространства, где $U > E$, волновые функции быстро затухают). Таким образом, в рассматриваемом случае дискретный спектр содержит бесконечное множество уровней, которые сгущаются по направлению к уровню $E = 0$.

Если же на бесконечности поле спадает, как $-1/r^s$ с $s > 2$, то сколь угодно малых по абсолютной величине отрицательных уровней нет. Дискретный спектр кончается уровнем с отличным от нуля абсолютным значением, так что общее число уровней конечно.

Уравнение Шредингера для волновых функций ψ стационарных состояний, как и накладываемые на его решения условия,— вещественно. Поэтому его решения всегда могут быть выбраны вещественными [1]). Что касается собственных функций невы-

[1]) Это не справедливо для систем, находящихся в магнитном поле.

рожденных значений энергии, то они автоматически оказываются вещественными с точностью до несущественного фазового множителя. В самом деле, ψ^* удовлетворяет тому же уравнению, что и ψ, и потому тоже есть собственная функция для того же значения энергии; поэтому если это значение не вырождено, то ψ и ψ^* должны быть по существу одинаковыми, т. е. могут отличаться лишь постоянным множителем (с модулем, равным единице). Волновые же функции, соответствующие одному и тому же вырожденному уровню энергии, не обязательно вещественны, но путем соответствующего выбора их линейных комбинаций всегда можно получить набор вещественных функций.

Полные же (зависящие от времени) волновые функции Ψ определяются уравнением, в коэффициенты которого входит i. Это уравнение, однако, сохраняет свой вид, если в нем заменить t на $-t$ и одновременно перейти к комплексно сопряженному[1]). Поэтому можно всегда выбрать функции Ψ такими, чтобы Ψ и Ψ^* отличались только знаком у времени.

Как известно, уравнения классической механики не меняются при *обращении времени*, т. е. при изменении его знака. В квантовой механике симметрия по отношению к обоим направлениям времени выражается, как мы видим, в неизменности волнового уравнения при изменении знака t и одновременной замене Ψ на Ψ^*. Надо, однако, помнить, что эта симметрия относится здесь только к уравнениям, но не к самому понятию измерения, играющему фундаментальную роль в квантовой механике (как об этом подробно шла речь в § 7).

§ 19. Плотность потока

В классической механике скорость частицы $\mathbf{v}$ связана с ее импульсом соотношением $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. В квантовой механике, как и следовало ожидать, такая же связь имеет место между соответствующими операторами. В этом легко убедиться, вычислив оператор $\widehat{\mathbf{v}} = \dot{\widehat{\mathbf{r}}}$ по общему правилу дифференцирования операторов по времени (9.2):

$$\widehat{\mathbf{v}} = \frac{i}{\hbar}(\widehat{H}\mathbf{r} - \mathbf{r}\widehat{H}).$$

Воспользовавшись выражением (17.5) для $\widehat{H}$ и формулой (16.5),

[1]) Предполагается, что потенциальная энергия U не зависит явно от времени — система либо замкнута, либо находится в постоянном (не магнитном) поле.

получим

$$\widehat{\mathbf{v}} = \widehat{\mathbf{p}}/m. \tag{19.1}$$

Такие же соотношения будут, очевидно, иметь место и между собственными значениями скорости и импульса и между их средними значениями в любом состоянии.

Скорость, как и импульс частицы, не может иметь определенного значения одновременно с ее координатами. Но скорость, умноженная на бесконечно малый элемент времени dt, определяет смещение частицы за время dt. Поэтому факт несуществования скорости одновременно с координатами означает, что если частица находится в определенной точке пространства в некоторый момент времени, то она не будет иметь определенного положения уже в следующий бесконечно близкий момент времени.

Отметим полезную формулу для оператора $\widehat{\dot{f}}$ производной по времени от некоторой величины $f(\mathbf{r})$, являющейся функцией радиуса-вектора частицы. Имея в виду, что f коммутативно с $U(\mathbf{r})$, находим

$$\widehat{\dot{f}} = \frac{i}{\hbar}(\widehat{H}f - f\widehat{H}) = \frac{i}{2m\hbar}(\widehat{\mathbf{p}}^2 f - f\widehat{\mathbf{p}}^2),$$

а с помощью (16.4) имеем

$$\widehat{\mathbf{p}}^2 f = \widehat{\mathbf{p}}(f\widehat{\mathbf{p}} - i\hbar\nabla f), \quad f\widehat{\mathbf{p}}^2 = (\widehat{\mathbf{p}}f + i\hbar\nabla f)\widehat{\mathbf{p}}$$

и находим искомое выражение

$$\widehat{\dot{f}} = \frac{1}{2m}(\widehat{\mathbf{p}}\nabla f + \nabla f \cdot \widehat{\mathbf{p}}). \tag{19.2}$$

Далее, найдем оператор ускорения. Имеем

$$\widehat{\dot{\mathbf{v}}} = \frac{i}{\hbar}(\widehat{H}\widehat{\mathbf{v}} - \widehat{\mathbf{v}}\widehat{H}) = \frac{i}{m\hbar}(\widehat{H}\widehat{\mathbf{p}} - \widehat{\mathbf{p}}\widehat{H}) = \frac{i}{m\hbar}(U\widehat{\mathbf{p}} - \widehat{\mathbf{p}}U).$$

Воспользовавшись формулой (16.4), находим

$$m\widehat{\dot{\mathbf{v}}} = -\nabla U. \tag{19.3}$$

Это операторное уравнение по форме в точности совпадает с уравнением движения (уравнением Ньютона) классической механики.

Интеграл $\int |\Psi|^2\, dV$, взятый по некоторому конечному объему V, представляет собой вероятность нахождения частицы в этом объеме. Вычислим производную от этой величины по времени. Имеем

$$\frac{d}{dt}\int |\Psi|^2\, dV = \int \left(\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} + \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right) dV = \frac{i}{\hbar}\int (\Psi\widehat{H}^*\Psi^* - \Psi^*\widehat{H}\Psi)\, dV.$$

Подставив сюда

$$\widehat{H} = \widehat{H}^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x, y, z)$$

и использовав тождество

$$\Psi\Delta\Psi^* - \Psi^*\Delta\Psi = \operatorname{div}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi),$$

получим

$$\frac{d}{dt}\int |\Psi|^2\, dV = -\int \operatorname{div}\mathbf{j}\, dV,$$

где $\mathbf{j}$ обозначает вектор [1])

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m}(\Psi \operatorname{grad}\Psi^* - \Psi^* \operatorname{grad}\Psi) = \frac{1}{2m}(\Psi\widehat{\mathbf{p}}^*\Psi^* + \Psi^*\widehat{\mathbf{p}}\Psi). \quad (19.4)$$

Интеграл от $\operatorname{div}\mathbf{j}$ может быть преобразован, согласно теореме Гаусса, в интеграл по замкнутой поверхности, окружающей объем V:

$$\frac{d}{dt}\int |\Psi|^2\, dV = -\oint \mathbf{j}\, d\mathbf{f}. \quad (19.5)$$

Отсюда видно, что вектор $\mathbf{j}$ может быть назван *вектором плотности потока вероятности* или просто *плотностью потока*. Интеграл от этого вектора по поверхности есть вероятность того, что в течение единицы времени частица пересечет эту поверхность. Вектор $\mathbf{j}$ и плотность вероятности $|\Psi|^2$ удовлетворяют уравнению

$$\frac{\partial|\Psi|^2}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{j} = 0, \quad (19.6)$$

аналогичному классическому уравнению непрерывности.

Волновая функция свободного движения — плоская волна (17.9) — может быть пронормирована так, чтобы она описывала поток частиц с равной единице плотностью (поток, в котором через единичную площадку его поперечного сечения проходит в среднем по одной частице в единицу времени). Такая функция

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{v}}\exp\Big[-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{pr})\Big], \quad (19.7)$$

где v — скорость частицы. Действительно, подставив ее в (19.4), получим $\mathbf{j} = \mathbf{p}/mv$, т. е. единичный вектор в направлении движения.

[1]) Если представить ψ в виде $|\psi|e^{i\alpha}$, то

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{m}|\psi|^2 \operatorname{grad}\alpha. \quad (19.4\,\text{a})$$

Полезно показать, каким образом непосредственно из уравнения Шредингера следует взаимная ортогональность волновых функций состояний с различной энергией. Пусть ψ_m и ψ_n — две такие функции; они удовлетворяют уравнениям

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_m + U\psi_m = E_m\psi_m,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_n^* + U\psi_n^* = E_n\psi_n^*.$$

Умножим первое из них на ψ_n^*, а второе — на ψ_m и вычтем почленно друг из друга; это дает

$$(E_m - E_n)\psi_m\psi_n^* = \frac{\hbar^2}{2m}(\psi_m\Delta\psi_n^* - \psi_n^*\Delta\psi_m) = \frac{\hbar^2}{2m}\operatorname{div}(\psi_m\nabla\psi_n^* - \psi_n^*\nabla\psi_m).$$

Если теперь проинтегрировать обе части уравнения по всему пространству, то правая часть, будучи преобразована по теореме Гаусса, обратится в нуль, и мы получим

$$(E_m - E_n)\int \psi_m\psi_n^*\,dV = 0,$$

откуда, ввиду предполагаемого $E_m \neq E_n$, следует искомое соотношение ортогональности

$$\int \psi_m\psi_n^*\,dV = 0.$$

§ 20. Вариационный принцип

Уравнение Шредингера в общем виде $\widehat{H}\psi = E\psi$ может быть получено из вариационного принципа

$$\delta\int \psi^*(\widehat{H} - E)\psi\,dq = 0. \tag{20.1}$$

Ввиду комплексности ψ варьирование по ψ и ψ^* можно производить независимо. Варьируя по ψ^*, имеем

$$\int \delta\psi^*(\widehat{H} - E)\psi\,dq = 0,$$

откуда, ввиду произвольности $\delta\psi^*$, получаем искомое уравнение $\widehat{H}\psi = E\psi$. Варьирование по ψ не дает ничего нового. Действительно, варьируя по ψ и воспользовавшись эрмитовостью

оператора $\widehat{H}$, имеем

$$\int \psi^*(\widehat{H} - E)\delta\psi \, dq = \int \delta\psi(\widehat{H}^* - E)\psi^* \, dq = 0,$$

откуда получается комплексно сопряженное уравнение $\widehat{H}^*\psi^* = E\psi^*$.

Вариационный принцип (20.1) требует безусловного экстремума интеграла. Его можно представить в другом виде, рассматривая E как множитель Лагранжа в задаче об условном экстремуме

$$\delta \int \psi^* \widehat{H} \psi \, dq = 0 \tag{20.2}$$

при дополнительном условии

$$\int \psi\psi^* \, dq = 1. \tag{20.3}$$

Минимальное (при дополнительном условии (20.3)) значение интеграла (20.2) представляет собой первое из собственных значений энергии, т. е. энергию E_0 нормального состояния. Осуществляющая этот минимум функция ψ есть соответственно волновая функция ψ_0 нормального состояния[1]). Волновые же функции ψ_n $(n > 0)$ следующих стационарных состояний соответствуют лишь экстремуму, а не истинному минимуму интеграла.

Для того чтобы получить из условия минимальности интеграла (20.2) волновую функцию ψ_1 и энергию E_1 следующего после нормального состояния, надо допускать в качестве конкурирующих функций ψ только те, которые удовлетворяют не только условию нормировки (20.3), но и условию ортогональности к волновой функции ψ_0 нормального состояния $\int \psi\psi_0 \, dq = 0$. Вообще, если известны волновые функции $\psi_0, \psi_1, \ldots, \psi_{n-1}$ первых n состояний (состояния расположены в порядке возрастания их энергий), то волновая функция следующего состояния осуществляет минимум интеграла (20.2) при дополнительных условиях:

$$\int \psi^2 \, dq = 1, \quad \int \psi\psi_m \, dq = 0, \quad m = 0, 1, 2, \ldots, n-1. \tag{20.4}$$

[1]) Ниже в этом параграфе мы будем считать волновые функции ψ вещественными, каковыми их всегда можно выбрать (если нет магнитного поля).

Приведем здесь некоторые общие теоремы, которые могут быть доказаны на основании вариационного принципа [1]).

Волновая функция ψ_0 нормального состояния не обращается в нуль (или, как говорят, не имеет узлов) ни при каких конечных значениях координат [2]). Другими словами, она имеет одинаковый знак во всем пространстве. Отсюда следует, что волновые функции ψ_n $(n > 0)$ других стационарных состояний, ортогональные к ψ_0, непременно имеют узловые точки (если ψ_n — тоже постоянного знака, то интеграл $\int \psi_0 \psi_n \, dq$ не может обратиться в нуль).

Далее, из факта отсутствия узлов у ψ_0 следует, что нормальный энергетический уровень не может быть вырожденным. Действительно, предположим противное, и пусть ψ_0, ψ_0' — две различные собственные функции, соответствующие уровню E_0. Всякая линейная комбинация $c\psi_0 + c'\psi_0'$ тоже будет собственной функцией; но, выбирая соответствующим образом постоянные c, c', всегда можно добиться обращения этой функции в нуль в любой заданной точке пространства, т. е. мы получили бы собственную функцию с узлами.

Если движение происходит в ограниченной области пространства, то на границе этой области должно быть $\psi = 0$ (см. § 18). Для определения уровней энергии нужно найти из вариационного принципа минимум интеграла (20.2) при этом граничном условии. Теорема об отсутствии узлов у волновой функции нормального состояния гласит здесь, что ψ_0 не обращается в нуль нигде внутри указанной области.

Отметим, что при увеличении размеров области движения все уровни энергии E_n уменьшаются; это следует непосредственно из того, что возрастание области увеличивает круг конкурирующих функций, осуществляющих минимум интеграла, в результате чего минимальное значение интеграла может только уменьшиться. Выражение

$$\int \psi \widehat{H} \psi \, dq = \int \left[-\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} \psi \Delta_a \psi + U\psi^2 \right] dq$$

для состояний дискретного спектра системы частиц может быть

[1]) Доказательство теорем (см. также следующий параграф) о нулях собственных функций можно найти в книгах: *М. А. Лаврентьев* и *Л. А. Люстерник.* Курс вариационного исчисления. — М.: Гостехиздат, 1950. Гл. IX; *Р. Курант, Д. Гильберт.* Методы математической физики. — М.: Гостехиздат, 1951. Т. I, гл. VI.

[2]) Эта теорема (как и дальнейшие следствия из нее), вообще говоря, несправедлива для волновых функций систем, состоящих из нескольких тождественных частиц (см. конец § 63).

преобразовано к другому виду, более удобному для фактического варьирования. В первом члене подынтегрального выражения пишем

$$\psi\Delta_a\psi = \mathrm{div}_a(\psi\nabla_a\psi) - (\nabla_a\psi)^2.$$

Интеграл от $\mathrm{div}_a(\psi\nabla_a\psi)$ по dV_a преобразуется в интеграл по бесконечно удаленной замкнутой поверхности, и поскольку на бесконечности волновые функции состояний дискретного спектра обращаются в нуль достаточно быстро, то этот интеграл исчезает. Таким образом,

$$\int \psi\widehat{H}\psi\, dq = \int\left[\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a}(\nabla_a\psi)^2 + U\psi^2\right] dq. \tag{20.5}$$

§ 21. Общие свойства одномерного движения

Если потенциальная энергия частицы зависит только от одной координаты x, то волновую функцию можно искать в виде произведения функции y, z на функцию только x. Из них первая определяется уравнением Шредингера свободного движения, а вторая — одномерным уравнением Шредингера

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(x)]\psi = 0. \tag{21.1}$$

К таким же одномерным уравнениям приводится, очевидно, задача о движении в поле с потенциальной энергией $U(x,y,z) = U_1(x)+U_2(y)+U_3(z)$, разбивающейся на сумму функций, каждая из которых зависит только от одной из координат. В § 22–24 мы рассмотрим ряд конкретных примеров такого «одномерного» движения. Здесь же мы предварительно выясним некоторые общие его свойства.

Прежде всего покажем, что в одномерной задаче все энергетические уровни дискретного спектра не вырождены. Для доказательства предположим противное, и пусть ψ_1 и ψ_2 — две различные собственные функции, соответствующие одному и тому же значению энергии. Поскольку обе они удовлетворяют одному и тому же уравнению (21.1), то имеем

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{2m}{\hbar^2}(U - E) = \frac{\psi_2''}{\psi_2}$$

или $\psi_1''\psi_2 - \psi_1\psi_2'' = 0$ (штрих означает дифференцирование по x). Интегрируя это соотношение, находим

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2' = \mathrm{const}\,. \tag{21.2}$$

Поскольку на бесконечности $\psi_1 = \psi_2 = 0$, то const должна быть равной нулю, так что

$$\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = 0,$$

или $\psi_1'/\psi_1 = \psi_2'/\psi_2$. Интегрируя еще раз, получим $\psi_1 = \text{const}\cdot\psi_2$, т. е. обе функции по существу совпадают.

Для волновых функций $\psi_n(x)$ дискретного спектра может быть высказана следующая (так называемая *осцилляционная*) теорема: функция $\psi_n(x)$, соответствующая $n+1$-му по величине собственному значению E_n, обращается в нуль (при конечных значениях x) n раз[1]).

Будем считать, что функция $U(x)$ стремится при $x \to \pm\infty$ к конечным пределам (но отнюдь не должна быть монотонной функцией). Предел $U(+\infty)$ примем за начало отсчета энергии (т. е. положим $U(+\infty) = 0$), а $U(-\infty)$ обозначим через U_0 и будем считать, что $U_0 > 0$. Дискретный спектр лежит в области таких значений энергии, при которых частица не может уйти на бесконечность; для этого энергия должна быть меньше обоих пределов $U(+\infty)$, т. е. должна быть отрицательной:

$$E < 0, \tag{21.3}$$

при этом, конечно, во всяком случае должно быть $E > U_{\min}$, т. е. функция $U(x)$ должна иметь по крайней мере один минимум с $U_{\min} < 0$.

Рассмотрим теперь область положительных значений энергии, меньших чем U_0:

$$0 < E < U_0. \tag{21.4}$$

В этой области спектр будет непрерывным, а движение частицы в соответствующих стационарных состояниях — инфинитным, причем частица уходит в сторону $x = +\infty$. Легко видеть, что все собственные значения энергии в этой части спектра тоже не вырождены. Для этого достаточно заметить, что для приведенного выше (для дискретного спектра) доказательства достаточно, чтобы функции ψ_1, ψ_2 обращались в нуль хотя бы на одной из бесконечностей (в данном случае они обращаются в нуль при $x \to -\infty$).

При достаточно больших положительных значениях x в уравнении Шредингера (21.1) можно пренебречь $U(x)$:

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0.$$

[1]) Если частица может находиться лишь на ограниченном отрезке оси x, то надо говорить о нулях функции $\psi_n(x)$ внутри этого отрезка.

Это уравнение имеет вещественные решения вида стоячей плоской волны

$$\psi = a\cos(kx + \delta), \tag{21.5}$$

где a, δ — постоянные, а «волновой вектор» $k = p/\hbar = \sqrt{2mE}/\hbar$. Этой формулой определяется асимптотический вид (при $x \to +\infty$) волновых функций невырожденных уровней энергии на участке (21.4) непрерывного спектра. При больших отрицательных значениях x уравнение Шредингера принимает вид

$$\psi'' - \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)\psi = 0.$$

Решение, не обращающееся при $x \to -\infty$ в бесконечность, есть

$$\psi = be^{\varkappa x}, \quad \varkappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)}. \tag{21.6}$$

Это есть асимптотический вид волновой функции при $x \to -\infty$. Таким образом, волновая функция экспоненциально затухает в глубь области, где $E < U_0$.

Наконец, при

$$E > U_0 \tag{21.7}$$

спектр будет непрерывным, а движение — инфинитным в обе стороны. В этой части спектра все уровни двукратно вырождены. Это следует из того, что соответствующие волновые функции определяются уравнением второго порядка (21.1), причем оба независимых решения этого уравнения удовлетворяют должным условиям на бесконечности (между тем как, например, в предыдущем случае одно из решений обращалось при $x \to -\infty$ в бесконечность и потому должно было быть отброшено). Асимптотический вид волновой функции при $x \to +\infty$ есть

$$\psi = a_1 e^{ikx} + a_2 e^{-ikx} \tag{21.8}$$

и аналогично для $x \to -\infty$. Член с e^{ikx} соответствует частице, движущейся вправо, а член с e^{-kx} — частице, движущейся влево.

Предположим, что функция $U(x)$ — четная ($U(-x) = U(x)$). Тогда при изменении знака координаты уравнение Шредингера (21.1) не меняется. Отсюда следует, что если $\psi(x)$ есть некоторое решение этого уравнения, то $\psi(-x)$ тоже есть решение, совпадающее с $\psi(x)$ с точностью до постоянного множителя: $\psi(-x) = c\psi(x)$. Меняя знак x еще раз, получим $\psi(x) = c^2\psi(x)$, откуда $c = \pm 1$. Таким образом, при симметричной (относительно точки $x = 0$) потенциальной энергии волновые функции стационарных состояний могут быть либо четными ($\psi(-x) = \psi(x)$),

либо нечетными ($\psi(-x) = -\psi(x)$[1]). В частности, волновая функция основного состояния четна: действительно, она не может иметь узлов, а нечетная функция во всяком случае обращается в нуль при $x = 0$ ($\psi(0) = -\psi(0) = 0$).

Для нормировки волновых функций одномерного движения (в непрерывном спектре) существует простой способ, позволяющий определить нормировочный коэффициент непосредственно по асимптотическому выражению волновой функции для больших значений $|x|$.

Рассмотрим волновую функцию движения, инфинитного в одну сторону ($x \to +\infty$). Нормировочный интеграл расходится при $x \to \infty$ (при $x \to -\infty$ функция экспоненциально затухает, так что интеграл быстро сходится). Поэтому при определении нормировочной постоянной можно заменить ψ ее асимптотическим значением (для больших $x > 0$) и производить интегрирование, выбрав в качестве нижнего предела любое конечное значение x, скажем, нуль; это сводится к пренебрежению конечной величиной по сравнению с бесконечно большой. Покажем, что волновая функция, нормированная условием

$$\oint \psi_p^* \psi_{p'}\, dx = \delta\Big(\frac{p-p'}{2\pi\hbar}\Big) = 2\pi\hbar\delta(p-p') \tag{21.9}$$

(p — импульс частицы на бесконечности), должна иметь асимптотический вид (21.5) с коэффициентом $a = 2$:

$$\psi_p \approx 2\cos(kx+\delta) = e^{i(kx+\delta)} + e^{-i(kx+\delta)}. \tag{21.10}$$

Поскольку мы не имеем в виду проверять взаимную ортогональность функций, соответствующих различным p, то при подстановке функций (21.10) в нормировочный интеграл считаем импульсы p и p' сколь угодно близкими; поэтому можно положить $\delta = \delta'$ (δ является, вообще говоря, функцией p). Далее, в подынтегральном выражении оставляем лишь те члены, которые при $p = p'$ расходятся; другими словами, опускаем члены, содержащие множители $e^{\pm i(k+k')x}$. Таким образом, получаем

$$\int \psi_p^* \psi_{p'}\, dx = \int\limits_0^\infty e^{i(k'-k)x} dx + \int\limits_0^\infty e^{-i(k'-k)x} dx = \int\limits_{-\infty}^\infty e^{i(k'-k)x} dx,$$

что в силу (15.7) совпадает с (21.9).

[1]) В этих рассуждениях предполагается, что стационарное состояние не вырождено, т. е. не инфинитно в обе стороны. В противном случае, при изменении знака x две волновые функции, относящиеся к данному уровню энергии, могут преобразовываться друг через друга. Однако в этом случае

Переход к нормировке на δ-функцию от энергии совершается, согласно (5.14), умножением ψ_p на

$$\left(\frac{d(p/2\pi\hbar)}{dE}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}},$$

где v — скорость частицы на бесконечности. Таким образом,

$$\psi_E = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}}\psi_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}}(e^{i(kx+\delta)} + e^{-i(kx+\delta)}). \qquad (21.11)$$

Заметим, что плотность потока в каждой из двух бегущих волн, на которые разделяется стоячая волна (21.11), равна $1/(2\pi\hbar)$.

Таким образом, можно сформулировать следующее правило для нормировки волновой функции инфинитного в одну сторону движения на δ-функцию от энергии: представив асимптотическое выражение волновой функции в виде суммы двух бегущих в противоположные стороны плоских волн, надо выбрать нормировочный коэффициент таким образом, чтобы плотность потока в волне, бегущей по направлению к началу координат (или в направлении от начала координат), была равна $1/(2\pi\hbar)$.

Аналогичным образом можно получить такое же правило для нормировки волновых функций движения, инфинитного в обе стороны. Волновая функция будет нормирована на δ-функцию от энергии, если сумма потоков в волнах, бегущих по направлению к началу координат с положительной и отрицательной сторон оси x, равна $1/(2\pi\hbar)$.

§ 22. Потенциальная яма

В качестве простого примера одномерного движения рассмотрим движение в прямоугольной *потенциальной яме*, т. е. в поле с функцией $U(x)$, изображенной на рис. 1: $U(x) = 0$ при $0 < x < a$, $U(x) = U_0$ при $x < 0$, $x > a$. Заранее очевидно, что при $E < U_0$ спектр будет дискретным, а при $E > U_0$ имеется непрерывный спектр двукратно вырожденных уровней.

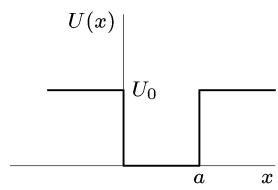


Рис. 1

В области $0 < x < a$ имеем уравнение Шредингера

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 \qquad (22.1)$$

волновые функции стационарных состояний хотя и не обязательно четны или нечетны, но всегда могут быть сделаны таковыми (путем выбора соответствующих линейных комбинаций исходных функций).

(штрих означает дифференцирование по x), а в области вне ямы

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0)\psi = 0. \tag{22.2}$$

При $x = 0$, a решения этих уравнений должны переходить друг в друга непрерывно и с непрерывной производной, а при $x = \pm\infty$ решение уравнения (22.2) должно оставаться конечным (для дискретного спектра, $E < U_0$ — обращаться в нуль).

При $E < U_0$ обращающееся на бесконечности в нуль решение уравнения (22.2) есть $\psi = \text{const} \cdot e^{\mp \varkappa x}$,

$$\varkappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)} \tag{22.3}$$

(знаки $-$ и $+$ в показателе относятся соответственно к областям $x > a$ и $x < 0$). Вероятность $|\psi|^2$ нахождения частицы экспоненциально затухает в глубь области, в которой $E < U(x)$. Вместо непрерывности ψ и ψ' на границе потенциальной ямы удобно потребовать непрерывности ψ и логарифмической производной ψ'/ψ. Учитывая (22.3), получаем граничное условие в виде

$$|\psi'|/\psi = \mp\varkappa. \tag{22.4}$$

Мы не станем останавливаться здесь на определении уровней энергии в яме произвольной глубины U_0 (см. задачу 2) и разберем полностью только предельный случай бесконечно высоких стенок ($U_0 \to \infty$).

При $U_0 = \infty$ движение происходит лишь на ограниченном точками $x = 0$, a отрезке, и, как было указано в § 18, граничное условие в этих точках

$$\psi = 0. \tag{22.5}$$

(Легко видеть, что это условие получается и из общего условия (22.4). Действительно, при $U_0 \to \infty$ имеем также и $\varkappa \to \infty$ и потому $\psi'/\psi \to \infty$; поскольку ψ' не может обращаться в бесконечность, то отсюда следует $\psi = 0$.) Ищем решение уравнения (22.1) внутри ямы в виде

$$\psi = c\sin(kx + \delta), \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{22.6}$$

Условие $\psi = 0$ при $x = 0$ дает $\delta = 0$, после чего то же условие при $x = a$ дает $\sin ka = 0$, откуда $ka = n\pi$ (n — целые положительные числа, начиная с единицы[1])) или

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{22.7}$$

[1]) При $n = 0$ получилось бы тождественно $\psi = 0$.

Этим определяются уровни энергии частицы в потенциальной яме. Нормированные волновые функции стационарных состояний —

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right). \tag{22.8}$$

На основании этих результатов можно непосредственно написать уровни энергии для частицы в прямоугольном «потенциальном ящике», т. е. для трехмерного движения в поле с потенциальной энергией $U = 0$ при $0 < x < a$, $0 < y < b$, $0 < z < c$ и $U = \infty$ вне этой области. Именно, эти уровни представляются суммами

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right), \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \ldots, \tag{22.9}$$

а соответствующие волновые функции — произведениями

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{\pi n_1}{a} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_2}{b} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_3}{c} z\right). \tag{22.10}$$

Отметим, что энергия основного состояния оказывается, согласно (22.7) или (22.9), порядка $E_0 \sim \hbar^2/ml^2$, где l — линейные размеры области движения частицы. Этот результат находится в соответствии с соотношениями неопределенности: при неопределенности координаты $\sim l$ неопределенность импульса, а с нею и порядок величины самого импульса $\sim \hbar/l$; соответствующая энергия $\sim (\hbar/l)^2/m$.

З а д а ч и

1. Определить распределение вероятности различных значений импульса для нормального состояния частицы, находящейся в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме.

Р е ш е н и е. Коэффициенты $a(p)$ разложения функции ψ_1 (22.8) по собственным функциям импульса равны

$$a(p) = \int \psi_p^* \psi_1 \, dx = \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \exp\left(-i \frac{px}{\hbar}\right) dx.$$

Вычислив интеграл и возведя его модуль в квадрат, получим искомое распределение вероятностей

$$|a(p)|^2 \frac{dp}{2\pi\hbar} = \frac{4\pi\hbar^3 a}{(p^2a^2 - \pi^2\hbar^2)^2} \cos^2 \frac{pa}{2\hbar} \, dp.$$

2. Определить уровни энергии для потенциальной ямы, изображенной на рис. 2.

Р е ш е н и е. Дискретным является спектр энергий $E < U_1$, который мы и рассматриваем. В области $x < 0$ волновая функция

$$\psi = c_1 e^{\varkappa_1 x}, \quad \varkappa_1 = (1/\hbar)\sqrt{2m(U_1 - E)},$$

а в области $x > a$

$$\psi = c_2 e^{-\varkappa_2 x}, \quad \varkappa_2 = (1/\hbar)\sqrt{2m(U_2 - E)}.$$

Внутри ямы $(0 < x < a)$ ищем ψ в виде

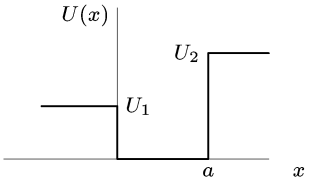


Рис. 2

$$\psi = c\sin(kx + \delta), \quad k = \sqrt{2mE}/\hbar.$$

Условие непрерывности ψ'/ψ на границах ямы дает уравнения

$$k\operatorname{ctg}\delta = \varkappa_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}U_1 - k^2},$$

$$k\operatorname{ctg}(ak + \delta) = -\varkappa_2 = -\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}U_2 - k^2},$$

или

$$\sin\delta = \frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_1}}, \quad \sin(ka + \delta) = -\frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_2}}.$$

Исключая δ, получим трансцендентное уравнение

$$ka = n\pi - \arcsin\frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_1}} - \arcsin\frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_2}} \tag{1}$$

(где $n = 1, 2, 3, \ldots$, а значения arcsin берутся между 0 и $\pi/2$), корни которого определяют уровни энергии $E = k^2\hbar^2/2m$. Для каждого n имеется, вообще говоря, один корень; значения n нумеруют уровни в порядке их возрастания.

Поскольку аргумент у arcsin не может превышать 1, то ясно, что значения k могут лежать только в интервале между 0 и $\sqrt{2mU_1}/\hbar$. Левая часть уравнения (1) есть монотонно возрастающая, а правая — монотонно убывающая функции k. Поэтому для существования корня уравнения (1) необходимо, чтобы при $k = \sqrt{2mU_1}/\hbar$ правая часть была меньше левой. В частности, неравенство

$$a\frac{\sqrt{2mU_1}}{\hbar} \geqslant \frac{\pi}{2} - \arcsin\sqrt{\frac{U_1}{U_2}}, \tag{2}$$

получающееся при $n = 1$, есть условие того, чтобы в яме существовал по крайней мере один уровень энергии. Мы видим, что при данных $U_1 \neq U_2$ всегда существуют настолько малые значения ширины a ямы, при которых не будет существовать ни одного дискретного уровня энергии. При $U_1 = U_2$ условие (2), очевидно, всегда выполняется.

При $U_1 = U_2 \equiv U_0$ (симметричная яма) уравнение (1) сводится к

$$\arcsin\frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}} = \frac{n\pi - ka}{2}. \tag{3}$$

Вводя переменную $\xi = ka/2$, получим при нечетном n уравнение

$$\cos\xi = \pm\gamma\xi, \quad \gamma = \frac{\hbar}{a}\sqrt{\frac{2}{mU_0}}, \tag{4}$$

причем должны браться те корни этого уравнения, для которых $\operatorname{tg}\xi > 0$. При четном n получим уравнение

$$\sin\xi = \pm\gamma\xi, \tag{5}$$

причем надо брать корни, для которых $\operatorname{tg}\xi < 0$. По корням этих двух уравнений определяются уровни энергии $E = 2\xi^2\hbar^2/ma^2$, число уровней (при $\gamma \neq 0$) конечно.

В частности, для мелкой ямы, в которой $U_0 \ll \hbar^2/ma^2$, имеем $\gamma \gg 1$, и уравнение (5) не имеет корней вовсе. Уравнение же (4) имеет один корень (при верхнем знаке в правой части), равный $\xi \approx (1/\gamma)(1 - 1/2\gamma^2)$. Таким образом, в яме имеется всего один уровень энергии

$$E_0 \approx U_0 - \frac{ma^2}{2\hbar^2}U_0^2,$$

расположенный вблизи ее «верха».

3. Определить давление, оказываемое на стенки прямоугольного «потенциального ящика» находящейся в нем частицей.

Р е ш е н и е. Сила, действующая на стенку, перпендикулярную к оси x, есть среднее значение производной $-\partial H/\partial a$ от гамильтоновой функции частицы по длине ящика вдоль оси x; давление же получается делением этой силы на площадь bc стенки. Согласно формуле (11.16) искомое среднее значение находится дифференцированием собственного значения энергии (22.9). В результате получим давление

$$p^{(x)} = \frac{\pi^2\hbar^2}{ma^3bc}n_1^2.$$

§ 23. Линейный осциллятор

Рассмотрим частицу, совершающую одномерные малые колебания (так называемый *линейный осциллятор*). Потенциальная энергия такой частицы равна $m\omega^2x^2/2$, где ω — в классической механике собственная частота колебаний. Соответственно этому, гамильтониан осциллятора

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2x^2}{2}. \tag{23.1}$$

Поскольку потенциальная энергия обращается в бесконечность при $x = \pm\infty$, то частица может совершать лишь финитное движение. В соответствии с этим весь энергетический спектр осциллятора будет дискретным.

Определим уровни энергии осциллятора с помощью матричного метода[1]). Будем исходить из уравнений движения в форме (19.3); в данном случае они дают

$$\widehat{\ddot{x}} + \omega^2x = 0. \tag{23.2}$$

В матричном виде это уравнение имеет вид

$$(\ddot{x})_{mn} + \omega^2x_{mn} = 0.$$

[1]) Это было сделано *Гейзенбергом* (1925) еще до открытия Шредингером волнового уравнения.

Для матричных элементов ускорения имеем, согласно (11.8), $(\ddot{x})_{mn} = i\omega_{mn}(\dot{x})_{mn} = -\omega_{mn}^2 x_{mn}$. Поэтому получаем

$$(\omega_{mn}^2 - \omega^2)x_{mn} = 0.$$

Отсюда видно, что равны нулю все матричные элементы x_{mn}, за исключением тех, для которых $\omega_{mn} = \pm\omega$. Пронумеруем все стационарные состояния таким образом, чтобы частоты $\pm\omega$ соответствовали переходам $n \to n \mp 1$, т. е. $\omega_{n,n\mp1} = \pm\omega$. Тогда отличными от нуля матричными элементами будут лишь $x_{n,n\mp1}$.

Будем предполагать, что волновые функции ψ_n выбраны вещественными. Поскольку x есть величина вещественная, то такими же будут и все матричные элементы x_{mn}. Условие эрмитовости (11.10) приводит теперь к тому, что матрица x_{mn} симметрична:

$$x_{mn} = x_{nm}.$$

Для вычисления отличных от нуля матричных элементов координаты воспользуемся правилом коммутации

$$\hat{\dot{x}}\hat{x} = \hat{x}\hat{\dot{x}} = -i\frac{\hbar}{m},$$

написав его в матричном виде

$$(\dot{x}x)_{mn} - (x\dot{x})_{mn} = -\frac{i\hbar}{m}\delta_{mn}.$$

С помощью правила умножения матриц (11.12) имеем отсюда для $m = n$

$$i\sum_l(\omega_{nl}x_{nl}x_{ln} - x_{nl}\omega_{ln}x_{ln}) = 2i\sum_l \omega_{nl}x_{nl}^2 = -i\frac{\hbar}{m}.$$

В этой сумме отличны от нуля только члены с $l = n \pm 1$, так что получаем

$$(x_{n+1,n})^2 - (x_{n,n-1})^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}. \tag{23.3}$$

Из этого равенства видно, что величины $(x_{n+1,n})^2$ образуют арифметическую прогрессию, неограниченную сверху, но непременно ограниченную снизу, так как в ней могут содержаться только положительные члены. Поскольку мы пока установили только относительное расположение номеров состояний n, но не их абсолютные значения, то мы можем произвольно выбрать значение n, соответствующее первому — нормальному — состоянию осциллятора. Положим его равным нулю. Соответственно этому $x_{0,-1}$ надо считать тождественно равным нулю,

и последовательное применение уравнений (23.3) с $n = 0, 1, \ldots$ приводит к результату:

$$(x_{n,n-1})^2 = \frac{n\hbar}{2m\omega}.$$

Таким образом, окончательно получаем следующее выражение для отличных от нуля матричных элементов координаты [1]):

$$x_{n,n-1} = x_{n-1,n} = \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}}. \tag{23.4}$$

Матрица оператора $\widehat{H}$ диагональна и матричные элементы H_{nn} представляют собой искомые собственные значения энергии E_n осциллятора. Для их вычисления имеем

$$H_{nn} = E_n = \frac{m}{2}[(\dot{x}^2)_{nn} + \omega^2 (x^2)_{nn}] =$$

$$= \frac{m}{2}\Big[\sum_l i\omega_{nl} x_{nl} i\omega_{ln} x_{ln} + \omega^2 \sum_l x_{nl} x_{ln}\Big] = \frac{m}{2}\sum_l (\omega^2 + \omega_{nl}^2) x_{ln}^2.$$

В сумме по l отличны от нуля только члены с $l = n \pm 1$; подставляя (23.4), получаем

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{23.5}$$

Таким образом, уровни энергии осциллятора расположены через равные интервалы $\hbar\omega$. Энергия нормального состояния ($n = 0$) равна $\hbar\omega/2$; подчеркнем, что она оказывается отличной от нуля.

Результат (23.5) можно получить и путем решения уравнения Шредингера. Это уравнение для осциллятора имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\Big(E - \frac{m\omega^2 x^2}{2}\Big)\psi = 0. \tag{23.6}$$

Здесь удобно ввести вместо координаты x безразмерную переменную ξ согласно соотношению

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x. \tag{23.7}$$

[1]) Мы выбираем неопределенные фазы α_n (см. примеч. на с. 52) таким образом, чтобы получить во всех матричных элементах (23.4) знак + перед корнем. Такой выбор всегда возможен для матрицы, в которой отличны от нуля только элементы для переходов между состояниями с соседними номерами.

Тогда получим уравнение

$$\psi'' + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - \xi^2\right)\psi = 0. \tag{23.8}$$

(Здесь штрих означает дифференцирование по ξ.)

При больших ξ можно опустить $2E/\hbar\omega$ по сравнению с ξ^2; уравнение $\psi'' = \xi^2\psi$ имеет асимптотические интегралы $\psi = e^{\pm\xi^2/2}$. (Дифференцирование этой функции действительно дает, при пренебрежении членами более низкого порядка по ξ, $\psi'' = \xi^2\psi$.) Поскольку волновая функция ψ должна оставаться при $\xi = \pm\infty$ конечной, то в показателе должен быть выбран знак минус. В связи с этим естественно сделать в уравнении (23.8) подстановку

$$\psi = e^{-\xi^2/2}\chi(\xi). \tag{23.9}$$

Для функции $\chi(\xi)$ получаем уравнение (вводим обозначение $2E/\hbar\omega - 1 = 2n$; поскольку нам заранее известно, что $E > 0$, то $n > -1/2$)

$$\chi'' - 2\xi\chi' + 2n\chi = 0, \tag{23.10}$$

причем функция χ должна быть конечной при всех конечных ξ, а при $\xi = \pm\infty$ может обращаться в бесконечность не быстрее конечной степени ξ (так, чтобы функция ψ обращалась в нуль).

Такие решения уравнения (23.10) существуют лишь при целых положительных (включая значение нуль) значениях числа n (см. § а математических дополнений); это дает для энергии известные уже нам собственные значения (23.5). Соответствующие различным целым значениям n решения уравнения (23.10) имеют вид

$$\chi = \text{const}\cdot H_n(\xi),$$

где $H_n(\xi)$ — так называемые полиномы Эрмита, представляющие собой полиномы n-й степени по ξ, определяемые формулой

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}. \tag{23.11}$$

Определяя const так, чтобы функции ψ_n удовлетворяли условию нормировки

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(x)\,dx = 1,$$

получим (см. (а.7))

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right)H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right). \tag{23.12}$$

Так, волновая функция нормального состояния есть

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right). \qquad (23.13)$$

Как и следовало ожидать, она не имеет нулей при конечных x.

Вычисляя интегралы $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \psi_n\psi_m\xi\, d\xi$, можно определить матричные элементы координаты; такое вычисление приводит, разумеется, к тем же значениям (23.4).

В заключение покажем, каким образом можно вычислить волновые функции ψ_n матричным методом. Замечаем, что в матрицах операторов $\hat{\dot{x}} \pm i\omega\hat{x}$ отличны от нуля только элементы

$$(\dot{x} - i\omega x)_{n-1,n} = -(\dot{x} + i\omega x)_{n,n-1} = -i\sqrt{\frac{2\omega\hbar n}{m}}. \qquad (23.14)$$

Исходя из общей формулы (11.11) и учитывая, что $\psi_{-1} \equiv 0$, получаем

$$(\hat{\dot{x}} - i\omega x)\psi_0 = 0.$$

После подстановки выражения $\hat{x} = -i\dfrac{\hbar}{m}\dfrac{d}{dx}$ получаем отсюда уравнение

$$\frac{d\psi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0,$$

нормированное решение которого есть (23.13). Далее, поскольку

$$(\hat{\dot{x}} + i\omega\hat{x})\psi_{n-1} = (\dot{x} + i\omega x)_{n,n-1}\psi_n = i\sqrt{\frac{2\omega\hbar n}{m}}\psi_n,$$

получаем рекуррентную формулу

$$\psi_n = \sqrt{\frac{m}{2\omega\hbar n}}\left(-\frac{\hbar}{m}\frac{d}{dx} + \omega x\right)\psi_{n-1} = \frac{1}{\sqrt{2n}}\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\psi_{n-1} =$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2n}}\exp\frac{\xi^2}{2}\,\frac{d}{d\xi}\left(\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)\psi_{n-1}\right),$$

n-кратное применение которой к функции (23.13) приводит к выражению (23.12) для нормированных функций ψ_n.

Задачи

1. Определить распределение вероятностей различных значений импульса для осциллятора.

Решение. Вместо того чтобы разлагать волновую функцию стационарного состояния по собственным функциям импульса, в случае осциллятора проще исходить непосредственно из уравнения Шредингера в импульсном представлении. Подставляя в (23.1) оператор координаты (15.12)

$\widehat{x} = i\hbar d/dp$, получим гамильтониан в импульсном представлении

$$\widehat{H} = \frac{p^2}{2m} - \frac{m\omega^2\hbar^2}{2}\frac{d^2}{dp^2}.$$

Соответствующее уравнение Шредингера $\widehat{H}a(p) = Ea(p)$ для волновой функции $a(p)$ в импульсном представлении будет иметь вид

$$\frac{d^2a(p)}{dp^2} + \frac{2}{m\omega^2\hbar^2}\left(E - \frac{p^2}{2m}\right)a(p) = 0.$$

Это уравнение — в точности такого же вида, как и (23.6); поэтому его решения могут быть написаны непосредственно по аналогии с (23.12). Таким образом, находим искомое распределение вероятностей в виде

$$|a_n(p)|^2\frac{dp}{2\pi\hbar} = \frac{1}{2^n n!\sqrt{\pi m\omega\hbar}}\exp\left(-\frac{p^2}{m\omega\hbar}\right)H_n^2\left(\frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}}\right)dp.$$

2. Определить нижний предел для возможных значений энергии осциллятора с помощью соотношения неопределенности (16.7).

Р е ш е н и е. Замечая, что $\overline{x^2} = \overline{x}^2 + (\delta x)^2$, $\overline{p^2} = \overline{p}^2 + (\delta p)^2$ и используя (16.7), имеем для среднего значения энергии осциллятора

$$\overline{E} = \frac{m\omega^2}{2}\overline{x^2} + \frac{\overline{p^2}}{2m} \geqslant \frac{m\omega^2}{2}(\delta x)^2 + \frac{1}{2m}(\delta p)^2 \geqslant \frac{m\omega^2\hbar^2}{8(\delta p)^2} + \frac{(\delta p)^2}{2m}.$$

Найдя минимальное значение этого выражения (как функция от δp), получим нижний предел для средних, а потому и для всех вообще возможных значений энергии: $E \geqslant \hbar\omega/2$.

3. Найти волновые функции состояний линейного осциллятора, минимизирующих соотношение неопределенностей, т. е. состояний, в которых средние квадратичные флуктуации координаты и импульса в волновом пакете связаны равенством $\delta p\,\delta x = \hbar/2$ (*E. Schrödinger*, 1926) [1].

Р е ш е н и е. Искомые волновые функции должны иметь вид

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4}(\delta x)^{1/2}}\exp\left\{i\frac{\overline{p}x}{\hbar} - \frac{(x-\overline{x})^2}{4(\delta x)^2} - i\varphi(t)\right\}. \qquad (1)$$

Их координатная зависимость в каждый данный момент времени соответствует формуле (16.8), причем $\overline{x} = \overline{x}(t)$ и $\overline{p} = \overline{p}(t) = m\dot{\overline{x}}(t)$ — средние значения координаты и импульса; согласно (19.3) для линейного осциллятора ($U = m\omega^2x^2/2$) имеем $\widehat{\dot{p}} = -m\omega^2x$, а потому и для средних значений $\dot{\overline{p}} = -m\omega^2\overline{x}$ или

$$\ddot{\overline{x}} + \omega^2\overline{x} = 0, \qquad (2)$$

т. е. функция $\overline{x}(t)$ удовлетворяет классическому уравнению движения. Постоянный коэффициент в (1) определяется условием нормировки $\int\limits_{-\infty}^{\infty}|\Psi|^2dx = 1$; помимо этого множителя Ψ может содержать еще фазовый множитель с зависящей от времени фазой $\varphi(t)$. Неизвестные постоянная δx и функция $\varphi(t)$ определяются подстановкой (1) в волновое уравнение

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

[1]) Эти состояния называют *когерентными*.

С учетом (2) подстановка дает

$$\left(\frac{x^2}{2}-x\overline{x}\right)\left(\frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}-\frac{1}{4(\delta x)^4}\right)+\left[\frac{m^2\dot{\overline{x}}^2}{2\hbar^2}-\frac{\overline{x}^2}{8(\delta x)^4}+\frac{1}{4(\delta x)^2}-\frac{m}{\hbar}\dot{\varphi}(t)\right]=0.$$

Отсюда находим $(\delta x)^2=\hbar/(2m\omega)$ и затем

$$\dot{\varphi}=\frac{m}{2\hbar}(\dot{\overline{x}}^2-\omega^2\overline{x}^2)+\frac{\omega}{2},\quad \varphi=\frac{1}{2\hbar}\overline{p}\,\overline{x}+\frac{\omega}{2}t.$$

Таким образом, окончательно

$$\Psi(x,t)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\exp\left\{\frac{i\overline{p}x}{\hbar}-\frac{m\omega(x-\overline{x})^2}{2\hbar}\right\}\exp\left\{-\frac{i\omega t}{2}-\frac{i\overline{p}\,\overline{x}}{2\hbar}\right\}. \tag{3}$$

При $\overline{x}=0,\overline{p}=0$ эта функция переходит в $\psi_0(x)e^{-i\omega t/2}$ — волновую функцию основного состояния осциллятора.

Средняя энергия осциллятора в когерентном состоянии

$$\overline{E}=\frac{\overline{p^2}}{2m}+\frac{m\omega^2\overline{x^2}}{2}=\frac{\overline{p}^2}{2m}+\frac{m\omega^2\overline{x}^2}{2}+\frac{\hbar\omega}{2}\equiv\hbar\omega\left(\overline{n}+\frac{1}{2}\right); \tag{4}$$

введенная здесь величина $\overline{n}$ есть среднее «число квантов» $\hbar\omega$ в данном состоянии. Мы видим, что когерентное состояние полностью определяется заданием той или иной зависимости $\overline{x}(t)$, удовлетворяющей классическому уравнению (2). Общий вид такой зависимости можно записать в виде

$$\frac{m\omega\overline{x}+i\overline{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}=ae^{-i\omega t},\quad |a|^2=\overline{n}. \tag{5}$$

Функция (3) может быть разложена по волновым функциям стационарных состояний осциллятора

$$\Psi=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\Psi_n,\quad \Psi_n(x,t)=\psi_n(x)\exp\left\{-i\left(n+\frac{1}{2}\right)\omega t\right\}.$$

Коэффициенты этого разложения [1])

$$a_n=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\Psi_n^*\Psi\,dx. \tag{6}$$

Отсюда вероятность осциллятору находиться в n-м состоянии

$$w_n=|a_n|^2=e^2=e^{-\overline{n}}\frac{\overline{n}^n}{n!}, \tag{7}$$

т. е. дается известным распределением Пуассона.

4. Определить уровни энергии для частицы, движущейся в поле с потенциальной энергией (рис. 3; *Ph. Morse*, 1929).

Р е ш е н и е. Спектр положительных собственных значений энергий — непрерывен (причем уровни не вырождены), а спектр отрицательных значений — дискретен.

Уравнение Шредингера гласит:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-Ae^{-2\alpha x}+2Ae^{-\alpha x})\psi=0.$$

[1]) Ср. вычисления в задаче 1 § 41.

Вводим новую переменную

$$\xi = \frac{2\sqrt{2mA}}{\alpha\hbar} e^{-\alpha x}$$

(пробегающую значения от 0 до $+\infty$) и обозначения (рассматриваем дискретный спектр, так что $E < 0$)

$$s = \frac{\sqrt{-2mE}}{\alpha\hbar}, \quad n = \frac{\sqrt{2mA}}{\alpha\hbar} - \left(s + \frac{1}{2}\right). \tag{1}$$

Тогда уравнение Шредингера приобретает вид

$$\psi'' + \frac{1}{\xi}\psi' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n + s + 1/2}{\xi} - \frac{s^2}{\xi^2}\right)\psi = 0.$$

При $\xi \to \infty$ функция ψ ведет себя асимптотически как $e^{\pm\xi/2}$, а при $\xi \to 0$ функция ψ пропорциональна $\xi^{\pm s}$. Из соображений конечности должно быть выбрано решение, ведущее себя как $e^{-\xi/2}$ при $\xi \to \infty$ и как ξ^s при $\xi \to 0$. Делаем подстановку

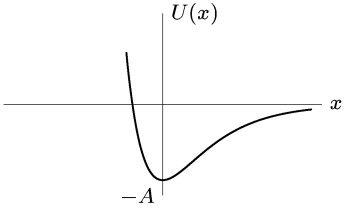


Рис. 3

$$\psi = e^{-\xi/2}\xi^s w(\xi)$$

и получаем для w уравнение

$$\xi w'' + (2s + 1 - \xi)w' + nw = 0, \tag{2}$$

которое должно быть решено при условиях: w конечно при $\xi = 0$, а при $\xi \to \infty$ w обращается в бесконечность не быстрее конечной степени ξ. Уравнение (2) есть уравнение вырожденной гипергеометрической функции (см. § d математических дополнений)

$$w = F(-n, 2s + 1, \xi).$$

Решение, удовлетворяющее требуемому условию, получается при целом неотрицательном n (причем функция F сводится к полиному). Согласно определениям (1) получаем, следовательно, для уровней энергии значения

$$-E_n = A\left[1 - \frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2mA}}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]^2,$$

где n пробегает целые положительные значения, начиная от нуля и до наибольшего значения, при котором еще

$$\frac{\sqrt{2mA}}{\alpha\hbar} > n + \frac{1}{2}$$

(так что параметр s, в соответствии с его определением, положителен). Таким образом, дискретный спектр содержит ограниченный ряд уровней. Если

$$\frac{\sqrt{2mA}}{\alpha\hbar} < \frac{1}{2},$$

то дискретный спектр вообще отсутствует.

5. То же при $U = -\dfrac{U_0}{\operatorname{ch}^2 \alpha x}$ (рис. 4).

Р е ш е н и е. Спектр положительных энергий непрерывен, а отрицательных — дискретен; рассматриваем последний. Уравнение Шредингера

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{U_0}{\operatorname{ch}^2 \alpha x}\right)\psi = 0.$$

Делаем замену переменной $\xi = \operatorname{th} \alpha x$ и, вводя обозначения

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar\alpha}, \quad \frac{2mU_0}{\alpha^2\hbar^2} = s(s+1), \quad s = \frac{1}{2}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8mU_0}{\alpha^2\hbar^2}}\right),$$

получаем

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{d\psi}{d\xi}\right] + \left[s(s+1) - \frac{\varepsilon^2}{1-\xi^2}\right]\psi = 0.$$

Это — уравнение обобщенных функций Лежандра. Приводим его к гипергеометрическому виду подстановкой

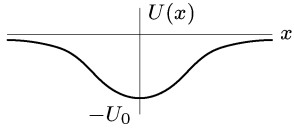


Рис. 4

$$\psi = (1-\xi^2)^{\varepsilon/2} w(\xi)$$

и временной заменой переменной $\frac{1}{2}(1-\xi) = u$:

$$u(1-u)w'' + (\varepsilon+1)(1-2u)w' - (\varepsilon-s)(\varepsilon+s+1)w = 0.$$

Решение, конечное при $\xi = 1$ (т. е. при $x = \infty$), есть

$$\psi = (1-\xi^2)^{\varepsilon/2} F[\varepsilon - s, \varepsilon + s + 1, \varepsilon + 1, (1-\xi)/2].$$

Для того чтобы ψ оставалось конечным и при $\xi = -1$(т. е. при $x = -\infty$), должно быть $\varepsilon - s = -n$, где $n = 0, 1, 2, \ldots$ (тогда F есть полином степени n, конечный при $\xi = -1$).

Таким образом, уровни энергии определяются условием $s - \varepsilon = n$, откуда

$$E_n = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{8m}\left[-(1+2n) + \sqrt{1 + \frac{8mU_0}{\alpha^2\hbar^2}}\right]^2.$$

Имеется конечное число уровней, определяемое условием $\varepsilon > 0$, т. е. $n < s$.

§ 24. Движение в однородном поле

Рассмотрим движение частицы в однородном внешнем поле. Направление поля выберем в качестве оси x, и пусть F есть сила, действующая в поле на частицу; в электрическом поле напряженности E эта сила равна $F = eE$, где e — заряд частицы.

Потенциальная энергия частицы в однородном поле имеет вид $U = -Fx + \text{const}$; выбирая постоянную так, чтобы было $U = 0$ при $x = 0$, имеем $U = -Fx$. Уравнение Шредингера рассматриваемой задачи имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E + Fx)\psi = 0. \tag{24.1}$$

Поскольку U стремится к $+\infty$ при $x \to -\infty$ и $U \to -\infty$ при $x \to \infty$, то заранее очевидно, что уровни энергии образуют непрерывный спектр, заполняющий весь интервал значений от $-\infty$ до $+\infty$. Все эти собственные значения не вырождены и

соответствуют движению, финитному со стороны $x = -\infty$ и инфинитному в направлении $x \to +\infty$.

Введем вместо координаты x безразмерную переменную

$$\xi = \left(x + \frac{E}{F}\right)\left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{1/3}. \tag{24.2}$$

Тогда уравнение (24.1) принимает вид

$$\psi'' + \xi\psi = 0. \tag{24.3}$$

Это уравнение вовсе не содержит параметра энергии. Поэтому, получив его решение, удовлетворяющее необходимым условиям конечности, мы тем самым получим собственную функцию для произвольных значений энергии.

Решение уравнений (24.3), конечное при всех x, имеет вид (см. § b математических дополнений)

$$\psi(\xi) = A\Phi(-\xi), \tag{24.4}$$

где

$$\Phi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \cos\left(\frac{u^3}{3} + u\xi\right) du$$

есть так называемая функция Эйри, а A — нормировочный множитель, который мы определим ниже.

При $\xi \to -\infty$ функция $\psi(\xi)$ стремится к нулю экспоненциально. Асимптотическое выражение, определяющее $\psi(\xi)$ при больших по абсолютной величине отрицательных значениях ξ, имеет вид (см. (b.4))

$$\psi(\xi) \approx \frac{A}{2|\xi|^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}\right). \tag{24.5}$$

При больших же положительных значениях ξ асимптотическое выражение функции $\psi(\xi)$ будет следующим (см. (b.5) [1]):

$$\psi(\xi) = \frac{A}{\xi^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right). \tag{24.6}$$

Согласно общему правилу (5.4) нормировки собственных функций непрерывного спектра, приведем функции (24.4) к нормированному на δ-функцию от энергии виду

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \psi(\xi)\psi(\xi')\, dx = \delta(E' - E). \tag{24.7}$$

[1]) Отметим, забегая вперед, что асимптотические выражения (24.5) и (24.6) как раз соответствуют квазиклассическим выражениям волновой функции в классически недоступной и доступной областях (§ 47).

В § 21 был указан простой способ определения нормировочного коэффициента с помощью асимптотического выражения волновых функций. Следуя этому способу, представляем функцию (24.6) в виде суммы двух бегущих волн:

$$\psi(\xi) \approx \frac{A}{2\xi^{1/4}}\left\{\exp\left[i\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2}-\frac{\pi}{4}\right)\right]+\exp\left[-i\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2}-\frac{\pi}{4}\right)\right]\right\}.$$

Плотность потока, вычисленная для каждого из этих двух членов, есть

$$v\left(\frac{A}{2\xi^{1/4}}\right)^2=\sqrt{\frac{2}{m}(E+Fx)}\left(\frac{A}{2\xi^{1/4}}\right)^2=A^2\frac{(2\hbar F)^{1/3}}{4m^{2/3}}.$$

Приравняв ее $1/(2\pi\hbar)$, находим

$$A=\frac{(2m)^{1/3}}{\pi^{1/2}F^{1/6}\hbar^{2/3}}. \tag{24.8}$$

З а д а ч а

Определить волновые функции в импульсном представлении для частицы в однородном поле.

Р е ш е н и е. Гамильтониан в импульсном представлении

$$\widehat{H}=\frac{p^2}{2m}-i\hbar F\frac{d}{dp},$$

так что уравнение Шредингера для волновой функции $a(p)$ имеет вид

$$-i\hbar F\frac{da}{dp}+\left(\frac{p^2}{2m}-E\right)a=0.$$

Решив это уравнение, получим искомые функции

$$a_E(p)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar F}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar F}F\left(Ep-\frac{p^3}{6m}\right)\right\}.$$

Эти функции нормированы условием

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}a_E^*(p)a_{E'}(p)\,dp=\delta(E'-E).$$

§ 25. Коэффициент прохождения

Рассмотрим движение частиц в поле изображенного на рис. 5 типа: $U(x)$ монотонно возрастает от одного постоянного предела ($U=0$ при $x\to-\infty$) до другого ($U=U_0$ при $x\to+\infty$). Согласно классической механике частица с энергией $E<U_0$, движущаяся в таком поле слева направо, дойдя до *потенциальной стенки*, отражается от нее, начиная двигаться в обратном

направлении; если же $E > U_0$, то частица продолжает двигаться в прежнем направлении с уменьшенной скоростью. В квантовой механике возникает новое явление — даже при $E > U_0$ частица может отразиться от потенциальной стенки. Вероятность отражения должна вычисляться в принципе следующим образом.

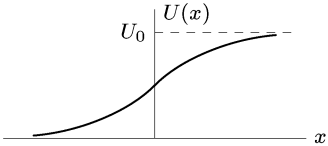


Рис. 5

Пусть частица движется слева направо. При больших положительных значениях x волновая функция должна описывать частицу, прошедшую «над стенкой» и движущуюся в положительном направлении оси x, т. е. должна иметь асимптотический вид

$$\text{при } x \to \infty: \quad \psi \approx Ae^{ik_2 x}, \quad k_2 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-U_0)} \tag{25.1}$$

(A — постоянная). Найдя решение уравнения Шредингера, удовлетворяющее этому предельному условию, вычисляем асимптотическое выражение при $x \to -\infty$; оно является линейной комбинацией двух решений уравнения свободного движения, т. е. имеет вид

$$\text{при } x \to -\infty: \quad \psi \approx e^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x}, \quad k_1 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}. \tag{25.2}$$

Первый член соответствует падающей на стенку частице (предполагаем ψ нормированной таким образом, чтобы коэффициент при этом члене был равен единице); второй же член изображает отраженную от стенки частицу. Плотность потока в падающей волне пропорциональна k_1, в отраженной: $k_1|B|^2$, а в прошедшей: $k_2|A|^2$. Определим *коэффициент прохождения* D частицы как отношение плотности потока в прошедшей волне к плотности потока в падающей:

$$D = \frac{k_2}{k_1}|A|^2. \tag{25.3}$$

Аналогично можно определить *коэффициент отражения* R как отношение плотности отраженного потока к падающему; очевидно, что $R = 1 - D$:

$$R = |B|^2 = 1 - \frac{k_2}{k_1}|A|^2 \tag{25.4}$$

(это соотношение между A и B выполняется автоматически в силу постоянства потока вдоль оси x).

Если частица движется слева направо с энергией $E < U_0$, то k_2 чисто мнимо и волновая функция экспоненциально затухает при $x \to +\infty$. Отраженный поток равен падающему, т. е.

происходит полное отражение частицы от потенциальной стенки. Подчеркнем, однако, что и в этом случае вероятность нахождения частицы в области, где $E < U$, все же отлична от нуля, хотя и быстро затухает с увеличением x.

В общем случае произвольного стационарного состояния (с энергией $E > U_0$) асимптотический вид волновой функции как при $x \to -\infty$, так и при $x \to +\infty$ представляет собой сумму двух волн, распространяющихся в обе стороны оси x:

$$\begin{aligned} \psi &= A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x} \text{ при } x \to -\infty, \\ \psi &= A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x} \text{ при } x \to +\infty. \end{aligned} \tag{25.5}$$

Поскольку оба эти выражения представляют собой асимптотические формы одного и того же решения линейного дифференциального уравнения, между коэффициентами A_1, B_1 и A_2, B_2 существует линейная связь. Пусть $A_2 = \alpha A_1 + \beta B_1$, где α, β — постоянные (вообще говоря, комплексные), зависящие от конкретного вида поля $U(x)$. Аналогичное соотношение для B_2 можно тогда написать на основании соображений, связанных с вещественностью уравнения Шредингера. В силу последней, если ψ есть решение данного уравнения Шредингера, то и комплексно сопряженная функция ψ^* есть решение того же уравнения. Асимптотический вид

$$\begin{aligned} \psi^* &= A_1^* e^{-ik_1 x} + B_1^* e^{ik_1 x} \text{ при } x \to -\infty, \\ \psi^* &= A_2^* e^{-ik_2 x} + B_2^* e^{ik_2 x} \text{ при } x \to +\infty \end{aligned}$$

отличается от (25.5) лишь обозначением постоянных коэффициентов; поэтому имеем $B_2^* = \alpha B_1^* + \beta A_1^*$ или $B_2 = \alpha^* B_1 + \beta^* A_1$. Таким образом, коэффициенты в (25.5) связаны друг с другом соотношениями вида

$$A_2 = \alpha A_1 + \beta B_1, \quad B_2 = \beta^* A_1 + \alpha^* B_1. \tag{25.6}$$

Условие постоянства потока вдоль оси x приводит для коэффициентов в (25.5) к соотношению

$$k_1(|A_1|^2 - |B_1|^2) = k_2(|A_2|^2 - |B_2|^2).$$

Выразив здесь A_2, B_2, через A_1, B_1 согласно (25.6), получим

$$|\alpha|^2 - |\beta|^2 = \frac{k_1}{k_2}. \tag{25.7}$$

С помощью соотношений (25.6) можно показать, что коэффициенты отражения одинаковы (при заданной энергии $E > U_0$) для частиц, движущихся в положительном или отрицательном

направлении оси x. Действительно, первый случай мы получим, положив в функциях (25.5) $B_2 = 0$; при этом $B_1/A_1 = -\beta^*/\alpha^*$. Во втором случае полагаем $A_1 = 0$, тогда $A_2/B_2 = \beta/\alpha^*$. Соответствующие коэффициенты отражения

$$R_1 = \left|\frac{B_1}{A_1}\right|^2 = \left|\frac{\beta^*}{\alpha^*}\right|^2, \quad R_2 = \left|\frac{A_2}{B_2}\right|^2 \left|\frac{\beta}{\alpha^*}\right|^2,$$

откуда ясно, что $R_1 = R_2$.

Величины же $B_1/A_1 = -\beta^*/\alpha^*$ и $A_2/B_2 = \beta/\alpha^*$ естественно назвать *амплитудами отражения* соответственно для движения в положительном и отрицательном направлениях. Эти амплитуды равны по модулю, но могут отличаться фазовым множителем.

З а д а ч и

1. Определить коэффициент отражения частицы от прямоугольной потенциальной стенки (рис. 6); энергия частицы $E > U_0$.

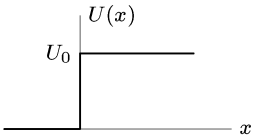


Рис. 6

Р е ш е н и е. Во всей области $x > 0$ волновая функция имеет вид (25.1), а в области $x < 0$ — (25.2). Постоянные A и B определяются из условия непрерывности ψ и $d\psi/dx$ при $x = 0$:

$$1 + B = A, \quad k_1(1 - B) = k_2 A,$$

откуда

$$A = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}, \quad B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}.$$

Коэффициент отражения (25.4) [1])

$$R = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)^2 = \left(\frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2}\right)^2.$$

При $E = U_0$ ($k_2 = 0$) R обращается в единицу, а при $E \to \infty$ стремится к нулю как $R = (U_0/4E)^2$.

2. Определить коэффициент прохождения частицы через прямоугольный потенциальный барьер (рис. 7).

Р е ш е н и е. Пусть $E > U_0$ и падающая частица движется слева направо. Тогда имеем для волновой функции в различных областях выражения вида

$$\psi = e^{ik_1 x} + Ae^{-ik_1 x} \qquad \text{при } x < 0,$$

$$\psi = Be^{ik_2 x} + B'e^{-ik_2 x} \qquad \text{при } 0 < x < a,$$

$$\psi = Ce^{ik_1 x} \qquad \text{при } x > a$$

[1]) В предельном случае классической механики коэффициент отражения должен обратиться в нуль. Между тем полученное выражение вовсе не содержит квантовой постоянной. Это кажущееся противоречие разъясняется следующим образом. Классическому пределу соответствует случай, когда дебройлевская длина волны частицы $\lambda \sim \hbar/p$ мала по сравнению с характеристическими размерами задачи, т. е. по сравнению с расстояниями, на которых заметно меняется поле $U(x)$. В рассматриваемом же схематическом примере это расстояние равно нулю (в точке $x = 0$), так что предельный переход не может быть произведен.

(со стороны $x > a$ должна быть только прошедшая волна, распространяющаяся в положительном направлении оси x). Постоянные A, B, B', C определяются из условий непрерывности ψ и $d\psi/dx$ в точках $x = 0, a$. Коэффициент прохождения определяется как $D = k_1|C|^2/k_1 = |C|^2$. Вычисление приводит к результату:

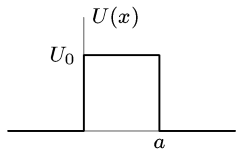


Рис. 7

$$D = \frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 ak_2 + 4k_1^2k_2^2}.$$

При $E < U_0$ k_2 — чисто мнимая величина; соответствующие выражения для D получаются заменой k_2 на $i\varkappa_2$, где $\hbar\varkappa_2 = \sqrt{2m(U_0 - E)}$:

$$D = \frac{4k_1^2\varkappa_2^2}{(k_1^2 + \varkappa_2^2)^2 \operatorname{sh}^2 a\varkappa_2 + 4k_1^2\varkappa_2^2}.$$

3. Определить коэффициент отражения частицы от потенциальной стенки, определяемой формулой

$$U(x) = U_0/(1 + e^{-\alpha x})$$

(см. рис. 5); энергия частицы $E > U_0$.

Р е ш е н и е. Уравнение Шредингера гласит:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{U_0}{1 + e^{-\alpha x}}\right)\psi = 0.$$

Мы должны найти решение, которое при $x \to +\infty$ имеет вид

$$\psi = \text{const} \cdot e^{ik_2 x}.$$

Вводим новую переменную

$$\xi = -e^{-\alpha x}.$$

(пробегающую значения от $-\infty$ до 0) и ищем решение в виде

$$\psi = \xi^{-ik_2/\alpha} w(\xi),$$

где $w(\xi)$ стремится к постоянной при $\xi \to 0$ (т. е. при $x \to \infty$). Для $w(\xi)$ получаем уравнение гипергеометрического типа

$$\xi(1 - \xi)w'' + \left(1 - \frac{2i}{\alpha}k_2\right)(1 - \xi)w' + \frac{1}{\alpha^2}(k_2^2 - k_1^2)w = 0,$$

имеющее решением гипергеометрическую функцию

$$w = F\left[\frac{i}{\alpha}(k_1 - k_2), -\frac{i}{\alpha}(k_1 + k_2), -\frac{2i}{\alpha}k_2 + 1, \xi\right]$$

(постоянный множитель не пишем). При $\xi \to 0$ эта функция стремится к 1, т. е. удовлетворяет поставленному условию.

Асимптотический вид функции ψ при $\xi \to -\infty$ (т. е. $x \to -\infty$) есть [1])

$$\psi \approx \xi^{-ik_2/\alpha}[C_1(-\xi)^{i(k_2 - k_1)/\alpha} + C_2(-\xi)^{i(k_1 + k_2)/\alpha}] =$$
$$= (-1)^{ik_2/\alpha}[C_1 e^{ik_1 x} + C_2 e^{-ik_1 x}],$$

[1]) См. формулу (е.6), в каждом из двух слагаемых которой надо брать лишь первый член разложения, т. е. заменить гипергеометрические функции от $1/z$ единицей.

где

$$C_1 = \frac{\Gamma(-(2i/\alpha)k_1)\Gamma(-(2i/\alpha)k_2+1)}{\Gamma(-(i/\alpha)(k_1+k_2))\Gamma(-(i/\alpha)(k_1+k_2)+1)},$$

$$C_2 = \frac{\Gamma((2i/\alpha)k_1)\Gamma(-(2i/\alpha)k_2+1)}{\Gamma((i/\alpha)(k_1-k_2))\Gamma((i/\alpha)(k_1-k_2)+1)}.$$

Искомый коэффициент отражения есть $R = |C_2/C_1|^2$; вычисление с помощью известной формулы

$$\Gamma(x)\Gamma(1-x) = \frac{\pi}{\sin \pi x}$$

приводит к результату:

$$R = \left\{ \frac{\operatorname{sh}[(\pi/\alpha)(k_1-k_2)]}{\operatorname{sh}[(\pi/\alpha)(k_1+k_2)]} \right\}^2.$$

При $E = U_0$ ($k_2 = 0$) R обращается в единицу, а при $E \to \infty$ стремится к нулю по формуле

$$R = \left(\frac{\pi U_0}{\alpha\hbar}\right)^2 \frac{2m}{E} \exp\left(-\frac{4\pi}{\alpha\hbar}\sqrt{2mE}\right).$$

При предельном переходе к классической механике R обращается, как и следовало, в нуль.

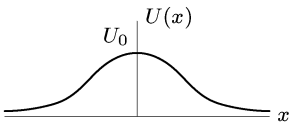


Рис. 8

4. Определить коэффициент прохождения частицы через потенциальный барьер, определяемый формулой

$$U(x) = \frac{U_0}{\operatorname{ch}^2 \alpha x}$$

(рис. 8); энергия частицы $E < U_0$.

Р е ш е н и е. Уравнение Шредингера для этой задачи получается из рассмотренного в задаче 5 § 23 примера изменением знака U_0, причем энергию E считаем теперь положительной.

Тем же способом получаем решение

$$\psi = (1-\xi^2)^{-\frac{ik}{2\alpha}} F\left(-\frac{ik}{\alpha} - s, -\frac{ik}{\alpha} + s + 1, -\frac{ik}{\alpha} + 1, \frac{1-\xi}{2}\right), \qquad (1)$$

где

$$\xi = \operatorname{th} \alpha x, \qquad k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}, \quad s = \frac{1}{2}\left(-1 + \sqrt{1 - \frac{8mU_0}{\alpha^2\hbar^2}}\right).$$

Это решение уже удовлетворяет условию, чтобы при $x \to \infty$ (т. е. при $\xi \to 1$, $(1-\xi) \approx 2e^{-2x}$) волновая функция содержала только прошедшую волну ($\sim e^{ikx}$). Асимптотический вид волновой функции при $x \to -\infty$ ($\xi \to -1$) находится путем преобразования гипергеометрической функции с помощью формулы (е.7):

$$\psi \sim e^{-ikx}\frac{\Gamma(ik/\alpha)\Gamma(1-ik/\alpha)}{\Gamma(-s)\Gamma(1+s)} + e^{ikx}\frac{\Gamma(-ik/\alpha)\Gamma(1-ik/\alpha)}{\Gamma(-ik/\alpha-s)\Gamma(-ik/\alpha+s+1)}. \qquad (2)$$

Вычислив квадрат модуля отношения коэффициентов в этой функции, получим следующее выражение для коэффициента прохождения $D = 1 - R$:

$$D = \frac{\operatorname{sh}^2 \dfrac{\pi k}{\alpha}}{\operatorname{sh}^2 \dfrac{\pi k}{\alpha} + \cos^2\left(\dfrac{\pi}{2}\sqrt{1 - \dfrac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2}}\right)} \quad \text{при} \quad \frac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2} < 1,$$

$$D = \frac{\operatorname{sh}^2 \dfrac{\pi k}{\alpha}}{\operatorname{sh}^2 \dfrac{\pi k}{\alpha} + \operatorname{ch}^2\left(\dfrac{\pi}{2}\sqrt{\dfrac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2} - 1}\right)} \quad \text{при} \quad \frac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2} > 1.$$

Первая из этих формул относится также и к случаю $U_0 < 0$, т. е. когда частица проходит не над потенциальным барьером, а над потенциальной ямой. Интересно, что при этом $D = 1$, если $1 + (8m|U_0|/\hbar^2\alpha^2) = (2n+1)^2$, т. е. при определенных значениях глубины ямы $|U_0|$ проходящие над ней частицы не отражаются. Это видно уже из выражения (2), в котором при целом положительном s член с e^{-ikx} вообще отсутствует.

5. Определить закон обращения в нуль коэффициента прохождения при $E \to 0$, считая, что потенциальная энергия $U(x)$ быстро убывает на расстояниях $|x| \gg a$, где a — характерный размер области взаимодействия.

Р е ш е н и е. В области расстояний $k|x| \ll 1$ можно пренебречь энергией E в уравнении Шредингера. Если при этом $|x| \gg a$, то можно пренебречь и потенциальной энергией, и уравнение сводится к

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0,$$

решение которого мы запишем как

$$\psi = a_1 + b_1 x, \quad x < 0, \qquad \psi = a_2 + b_2 x, \quad x > 0. \tag{1}$$

Решая уравнение на расстояниях $|x| \sim a$, можно найти связь между a_1, b_1 и a_2, b_2. Эта связь линейна и имеет вид

$$a_1 = \rho a_2 + \mu b_2, \quad b_1 = \nu a_2 + \tau b_2. \tag{2}$$

Коэффициенты ρ, μ, ν, τ вещественны и не зависят от энергии, так как энергия уже не входит в уравнение [1]). Решение (1) должно совпадать с первыми двумя членами разложения функций (25.1), (25.2) по степеням x, откуда

$$a_1 = 1 + B, \quad b_1 = ik(1 - B), \quad a_2 = A, \quad b_2 = ikA.$$

Подставляя эти выражения в (2) и решая уравнения относительно A, находим при малых k : $A \approx 2ik/\nu$, откуда

$$D \approx \frac{4k^2}{\nu^2} \sim E.$$

Таким образом, коэффициент прохождения обращается в нуль пропорционально энергии частицы. В примерах, рассмотренных в задачах 2 и 4, это общее соотношение, разумеется, выполняется.

[1]) В силу постоянства потока они удовлетворяют соотношению $\rho\tau - \mu\nu = 1$.

ГЛАВА IV

МОМЕНТ ИМПУЛЬСА

§ 26. Момент импульса

В § 15 при выводе закона сохранения импульса мы воспользовались однородностью пространства по отношению к замкнутой системе частиц. Наряду с однородностью пространство обладает также и свойством изотропии — все направления в нем эквивалентны. Поэтому гамильтониан замкнутой системы должен не меняться при повороте всей системы как целого на произвольный угол вокруг произвольной оси. Достаточно потребовать выполнения этого условия для произвольного бесконечно малого поворота.

Пусть $\delta\boldsymbol{\varphi}$ есть вектор бесконечно малого поворота, равный по величине углу $\delta\varphi$ поворота и направленный по оси, вокруг которой производится поворот. Изменения $\delta\mathbf{r}_a$ (радиусов-векторов частиц $\mathbf{r}_a$) при таком повороте равны

$$\delta\mathbf{r}_a = [\delta\boldsymbol{\varphi}\cdot\mathbf{r}_a].$$

Произвольная функция $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\dots)$ при этом преобразовании переходит в функцию

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}_1+\delta\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2+\delta\mathbf{r}_2,\dots) &= \psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\dots)+\sum_a \delta\mathbf{r}_a\nabla_a\psi = \\ &= \psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\dots)+\sum_a[\delta\boldsymbol{\varphi}\cdot\mathbf{r}_a]\nabla_a\psi = \\ &= \Big(1+\delta\varphi\sum_a[\mathbf{r}_a\nabla_a]\Big)\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\dots).\end{aligned}$$

Выражение

$$1+\delta\boldsymbol{\varphi}\sum_a[\mathbf{r}_a\nabla_a]$$

есть оператор бесконечно малого поворота. Тот факт, что бесконечно малый поворот не меняет гамильтониан системы, выражается (ср. § 15) коммутативностью оператора поворота с оператором $\widehat{H}$. Поскольку $\delta\boldsymbol{\varphi}$ есть постоянный вектор, то это

условие сводится к соотношению

$$\Big(\sum_a [\mathbf{r}_a \nabla_a]\Big)\widehat{H} - \widehat{H}\Big(\sum_a [\mathbf{r}_a \nabla_a]\Big) = 0, \tag{26.1}$$

выражающему собой некоторый закон сохранения.

Величина, сохранение которой для замкнутой системы следует из свойства изотропии пространства, есть *момент импульса* системы (ср. I, § 9). Таким образом, оператор $\sum[\mathbf{r}_a \nabla_a]$ должен соответствовать, с точностью до постоянного множителя, полному моменту импульса движения системы, а каждый из членов суммы $[\mathbf{r}_a \nabla_a]$ — моменту отдельной частицы.

Коэффициент пропорциональности должен быть положен равным $-i\hbar$; тогда выражение для оператора момента частицы $-i\hbar[\mathbf{r}\nabla] = [\widehat{\mathbf{r}\mathbf{p}}]$ будет в точности соответствовать классическому выражению $[\mathbf{r}\mathbf{p}]$. В дальнейшем мы будем всегда пользоваться моментом, измеренным в единицах $\hbar$. Оператор определенного таким образом момента отдельной частицы будем обозначать через $\widehat{\mathbf{l}}$, а оператор момента всей системы — через $\widehat{L}$. Таким образом, оператор момента частицы:

$$\hbar\widehat{\mathbf{l}} = [\mathbf{r}\widehat{\mathbf{p}}] = -i\hbar[\mathbf{r}\nabla] \tag{26.2}$$

или в компонентах:

$$\hbar\widehat{l}_x = y\widehat{p}_z - z\widehat{p}_y, \quad \hbar\widehat{l}_y = z\widehat{p}_x - x\widehat{p}_z, \quad \hbar\widehat{l}_z = x\widehat{p}_y - y\widehat{p}_x.$$

Для системы, находящейся во внешнем поле, момент импульса в общем случае не сохраняется. Однако сохранение момента все же может иметь место при определенной симметрии поля. Так, если система находится в центрально-симметричном поле, то все направления в пространстве, исходящие из центра, эквивалентны, и поэтому будет сохраняться момент количества движения относительно этого центра. Аналогично, в аксиально-симметричном поле сохраняется составляющая момента вдоль оси симметрии. Все эти законы сохранения, имеющие место в классической механике, остаются в силе и в квантовой механике.

У системы с несохраняющимся моментом в стационарных состояниях момент не имеет определенных значений. В таких случаях иногда представляет интерес среднее значение момента в данном стационарном состоянии. Легко видеть, что во всяком невырожденном стационарном состоянии среднее значение момента равно нулю. Действительно, при изменении знака времени энергия не меняется, и поскольку данному уровню энергии соответствует всего одно стационарное состояние, то, следовательно, при замене t на $-t$ состояние системы должно остаться

неизменным. Это значит, что должны остаться неизменными и средние значения всех величин, в частности момента. Но при изменении знака времени момент импульса меняет знак, и мы получили бы $\overline{\mathbf{L}} = -\overline{\mathbf{L}}$; отсюда следует, что $\overline{\mathbf{L}} = 0$. Тот же результат можно получить и исходя из математического определения среднего значения $\overline{\mathbf{L}}$ как интеграла от $\psi^*\widehat{\mathbf{L}}\psi$. Волновые функции невырожденных состояний вещественны (см. конец § 18). Поэтому выражение

$$\overline{\mathbf{L}} = -i\hbar \int \psi^* \Big(\sum_a [\mathbf{r}_a \nabla_a] \Big) \psi \, dq$$

чисто мнимо, а поскольку $\overline{\mathbf{L}}$ должно быть, разумеется, вещественной величиной, то $\overline{\mathbf{L}} = 0$.

Выясним правила коммутации операторов момента с операторами координат и импульсов. С помощью соотношений (16.2) легко находим

$$\begin{aligned} &\{\widehat{l}_x, x\} = 0, \quad \{\widehat{l}_x, y\} = iz, \quad \{\widehat{l}_x, z\} = -iy, \\ &\{\widehat{l}_y, y\} = 0, \quad \{\widehat{l}_y, z\} = ix, \quad \{\widehat{l}_y, x\} = -iz, \\ &\{\widehat{l}_z, z\} = 0, \quad \{\widehat{l}_z, x\} = iy, \quad \{\widehat{l}_z, y\} = -ix. \end{aligned} \tag{26.3}$$

Так,

$$\widehat{l}_x y - y\widehat{l}_x = \frac{1}{\hbar}(y\widehat{p}_z - z\widehat{p}_y)y - y(y\widehat{p}_z - z\widehat{p}_y)\frac{1}{\hbar} = -\frac{z}{\hbar}\{\widehat{p}_y, y\} = iz.$$

Все соотношения (26.3) могут быть написаны в тензорном виде

$$\{\widehat{l}_i, x_k\} = ie_{ikl}x_l, \tag{26.4}$$

где e_{ikl} — антисимметричный единичный тензор третьего ранга[1]), а по дважды повторяющимся «немым» индексам подразумевается суммирование.

[1]) Антисимметричный единичный тензор третьего ранга e_{ikl} (называемый также единичным аксиальным тензором) определяется как тензор, антисимметричный по всем трем индексам, причем $e_{123} = 1$. Очевидно, что из 27 его компонент отличны от нуля только те 6, у которых индексы i, k, l образуют какую-либо перестановку чисел 1, 2, 3. При этом компоненты равны $+1$, если перестановка i, k, l получается из 1, 2, 3 четным числом парных перестановок чисел (транспозиций), и равны -1 при нечетном числе транспозиций. Очевидно, что

$$e_{ikl}e_{ikm} = 2\delta_{lm}, \quad e_{ikl}e_{ikl} = 6.$$

Компоненты вектора $\mathbf{C} = [\mathbf{AB}]$, являющегося векторным произведением двух векторов $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$, могут быть написаны с помощью тензора e_{ikl} в виде

$$C_i = e_{ikl}A_kB_l.$$

Легко убедиться, что аналогичные соотношения коммутации имеют место для операторов момента и импульса

$$\{\widehat{l}_i, \widehat{p}_k\} = ie_{ikl}\widehat{p}_l. \tag{26.5}$$

При помощи этих формул легко найти правила коммутации для операторов компонент момента друг с другом. Имеем

$$\hbar(\widehat{l}_x\widehat{l}_y - \widehat{l}_y\widehat{l}_x) = \widehat{l}_x(z\widehat{p}_x - x\widehat{p}_z) - (z\widehat{p}_x - x\widehat{p}_z)\widehat{l}_x =$$
$$= (\widehat{l}_x z - z\widehat{l}_x)\widehat{p}_x - x(\widehat{l}_x\widehat{p}_z - \widehat{p}_z\widehat{l}_x) = -iy\widehat{p}_x + ix\widehat{p}_y = i\hbar\widehat{l}_z.$$

Таким образом,

$$\{\widehat{l}_y, \widehat{l}_z\} = i\widehat{l}_x, \quad \{\widehat{l}_z, \widehat{l}_x\} = i\widehat{l}_y, \quad \{\widehat{l}_x, \widehat{l}_y\} = i\widehat{l}_z \tag{26.6}$$

или

$$\{\widehat{l}_i, \widehat{l}_k\} = ie_{ikl}\widehat{l}_l. \tag{26.7}$$

В точности такие же соотношения имеют место и для операторов $\widehat{L}_x$, $\widehat{L}_y$, $\widehat{L}_z$ полного момента системы. Действительно, поскольку операторы моментов различных частиц коммутативны друг с другом, то, например,

$$\sum_a \widehat{l}_{ay} \sum_a \widehat{l}_{az} - \sum_a \widehat{l}_{az} \sum_a \widehat{l}_{ay} = \sum_a (\widehat{l}_{ay}\widehat{l}_{az} - \widehat{l}_{az}\widehat{l}_{ay}) = i\sum_a \widehat{l}_{ax}.$$

Таким образом,

$$\{\widehat{L}_y, \widehat{L}_z\} = i\widehat{L}_x, \quad \{\widehat{L}_z, \widehat{L}_x\} = i\widehat{L}_y, \quad \{\widehat{L}_x, \widehat{L}_y\} = i\widehat{L}_z. \tag{26.8}$$

Соотношения (26.8) показывают, что три компоненты момента не могут одновременно иметь определенные значения (за исключением только случая, когда все три компоненты одновременно равны нулю — см. ниже). В этом отношении момент существенно отличается от импульса, у которого три компоненты одновременно измеримы.

Из операторов $\widehat{L}_x$, $\widehat{L}_y$, $\widehat{L}_z$ составим оператор квадрата абсолютной величины вектора момента:

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2. \tag{26.9}$$

Этот оператор коммутативен с каждым из операторов $\widehat{L}_x$, $\widehat{L}_y$, $\widehat{L}_z$:

$$\{\widehat{\mathbf{L}}^2, \widehat{L}_x\} = 0, \quad \{\widehat{\mathbf{L}}^2, \widehat{L}_y\} = 0, \quad \{\widehat{\mathbf{L}}^2, \widehat{L}_z\} = 0. \tag{26.10}$$

Действительно, используя (26.8), имеем, например,

$$\{\widehat{L}_x^2\,\widehat{L}_z\} = \widehat{L}_x\{\widehat{L}_x, \widehat{L}_z\} + \{\widehat{L}_x, \widehat{L}_z\}\widehat{L}_x = -i(\widehat{L}_x\widehat{L}_y + \widehat{L}_y\widehat{L}_x),$$
$$\{\widehat{L}_y^2, \widehat{L}_z\} = i(\widehat{L}_x\widehat{L}_y + \widehat{L}_y\widehat{L}_x),$$
$$\{\widehat{L}_z^2, \widehat{L}_z\} = 0.$$

Складывая эти равенства, получим последнее из соотношений (26.10)

Физически соотношения (26.10) означают, что квадрат момента (т. е. его абсолютная величина) может иметь определенное значение одновременно с одной из его составляющих.

Вместо операторов L_x, L_y часто бывает удобнее пользоваться их комплексными комбинациями

$$\widehat{L}_+ = \widehat{L}_x + i\widehat{L}_y, \quad \widehat{L}_- = \widehat{L}_x - i\widehat{L}_y. \tag{26.11}$$

Легко убедиться прямым вычислением с помощью (26.8), что для этих комбинаций справедливы следующие правила коммутации:

$$\{\widehat{L}_+, \widehat{L}_-\} = 2\widehat{L}_z, \quad \{\widehat{L}_z, \widehat{L}_+\} = \widehat{L}_+, \quad \{\widehat{L}_z, \widehat{L}_-\} = -\widehat{L}_-. \tag{26.12}$$

Нетрудно также проверить, что

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 = \widehat{L}_+\widehat{L}_- + \widehat{L}_z^2 - \widehat{L}_z = \widehat{L}_-\widehat{L}_+ + \widehat{L}_z^2 + \widehat{L}_z. \tag{26.13}$$

Наконец, выпишем часто используемые выражения для оператора момента отдельной частицы в сферических координатах. Вводя последние, согласно обычным соотношениям

$$x = r\sin\theta\cos\varphi, \quad y = r\sin\theta\sin\varphi, \quad z = r\cos\theta,$$

получим после простого вычисления следующие выражения:

$$\widehat{l}_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}, \tag{26.14}$$

$$\widehat{l}_\pm = e^{\pm i\varphi}\Big(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\operatorname{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big). \tag{26.15}$$

Подставив их в (26.13), получим оператор квадрата момента частицы в виде

$$\widehat{\mathbf{l}}^2 = -\Big[\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big)\Big]. \tag{26.16}$$

Обратим внимание на то, что это есть, с точностью до множителя, угловая часть оператора Лапласа.

§ 27. Собственные значения момента

Для определения собственных значений проекции момента импульса частицы на некоторое направление удобно воспользоваться выражением для ее оператора в сферических координатах, выбрав полярную ось вдоль рассматриваемого направления. Согласно формуле (26.14) уравнение $\widehat{l}_z\psi = l_z\psi$ запишем в виде

$$-i\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = l_z\psi. \tag{27.1}$$

Его решение есть

$$\psi = f(r,\theta)e^{il_z\varphi},$$

где $f(r,\theta)$ — произвольная функция от r и θ. Для того чтобы функция ψ была однозначной, необходимо, чтобы она была периодична по φ с периодом 2π. Отсюда находим [1])

$$l_z = m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{27.2}$$

Таким образом, собственные значения l_z равны положительным и отрицательным целым числам, включая значение нуль. Зависящий от φ множитель, характерный для собственных функций оператора $\widehat{l}_z$, обозначим через

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}. \tag{27.3}$$

Эти функции нормированы так, что

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi)\Phi_{m'}(\varphi)\,d\varphi = \delta_{mm'}. \tag{27.4}$$

Собственные значения z-компоненты полного момента системы, очевидно, тоже равны положительным и отрицательным целым числам:

$$L_z = M, \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{27.5}$$

(это следует из того, что оператор $\widehat{L}_z$ есть сумма коммутативных друг с другом операторов $\widehat{l}_z$ для отдельных частиц).

Поскольку направление оси z заранее ничем не выделено, то ясно, что тот же результат получится для L_x, L_y, и вообще для составляющей момента по любому направлению, — все они могут принимать лишь целые значения. Этот результат может показаться, на первый взгляд, парадоксальным, особенно, если применить его к двум бесконечно близким направлениям. В действительности, однако, надо иметь в виду, что единственная общая собственная функция операторов $\widehat{L}_x$, $\widehat{L}_y$, $\widehat{L}_z$ соответствует одновременным значениям

$$L_x = L_y = L_z = 0;$$

в этом случае вектор момента импульса, а поэтому и его проекция на любое направление равны нулю. Если же хотя бы одно

[1]) Общепринятое обозначение собственных значений проекции момента буквой m — той же, которой обозначается и масса частицы, — фактически не может привести к недоразумениям.

из собственных значений L_x, L_y, L_z отлично от нуля, то общих собственных функций у соответствующих операторов нет. Другими словами, не существует такого состояния, в котором две или три составляющие момента по различным направлениям имели бы одновременно определенные (отличные от нуля) значения, так что мы можем говорить лишь о целочисленности одной из них.

Стационарные состояния системы, отличающиеся только значением M, обладают одинаковой энергией — это следует уже из общих соображений, связанных с тем, что направление оси z заранее ничем не выделено. Таким образом, энергетические уровни системы с сохраняющимся (отличным от нуля) моментом во всяком случае вырождены [1]).

Перейдем теперь к отысканию собственных значений квадрата момента и покажем, каким образом можно найти эти значения, исходя из одних только правил коммутации (26.8). Обозначим через ψ_M волновые функции стационарных состояний с одинаковым значением квадрата $\mathbf{L}^2$, относящихся к одному вырожденному уровню энергии и отличающихся значением M [2]).

Прежде всего замечаем, что поскольку оба направления оси z физически эквивалентны, то для каждого возможного положительного значения $M = |M|$ существует такое же отрицательное $M = -|M|$. Обозначим через L (целое положительное число или нуль) наибольшее возможное (при заданном $\mathbf{L}^2$) значение $|M|$. Самый факт существования такого верхнего предела следует из того, что разность $\widehat{\mathbf{L}}^2 - \widehat{L}_z^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2$ есть оператор существенно положительной физической величины $L_x^2 + L_y^2$,

[1]) Это обстоятельство является частным случаем указанной в § 10 общей теоремы о вырождении уровней при наличии по крайней мере двух сохраняющихся величин с некоммутирующими операторами. Здесь такими величинами являются компоненты момента.

[2]) Здесь подразумевается, что нет никакого дополнительного вырождения, приводящего к одинаковости значений энергии при различных значениях квадрата момента. Это справедливо для дискретного спектра (за исключением случая так называемого «случайного вырождения» в кулоновом поле, см. § 36) и, вообще говоря, несправедливо для энергетических уровней непрерывного спектра. Однако и при наличии дополнительного вырождения всегда можно выбрать собственные функции так, чтобы они соответствовали состояниям с определенными значениями $\mathbf{L}^2$ и из них затем выбрать состояния с одинаковыми значениями E и $\mathbf{L}^2$. Математически это выражается в том, что матрицы коммутативных операторов всегда можно привести одновременно к диагональному виду. В дальнейшем мы будем в аналогичных случаях для краткости говорить так, как если бы никакого дополнительного вырождения не было, имея в виду, что получаемые результаты в действительности, согласно сказанному, от этого предположения не зависят.

и потому его собственные значения не могут быть отрицательными.

Применив оператор $\widehat{L}_z\widehat{L}_\pm$ к собственной функции ψ_M оператора $\widehat{L}_z$ и воспользовавшись правилами коммутации (26.12), получим

$$\widehat{L}_z\widehat{L}_\pm\psi_M = (M \pm 1)\widehat{L}_\pm\psi_M. \tag{27.6}$$

Отсюда видно, что функция $\widehat{L}_\pm\psi_M$ есть (с точностью до нормировочной постоянной) собственная функция, соответствующая значению $M \pm 1$ величины L_z

$$\psi_{M+1} = \text{const}\cdot\widehat{L}_+\psi_M, \quad \psi_{M-1} = \text{const}\cdot L_-\psi_M. \tag{27.7}$$

Если в первом из этих равенств положить $M = L$, то должно быть тождественно

$$\widehat{L}_+\psi_L = 0, \tag{27.8}$$

поскольку состояний с $M > L$, по определению, нет. Применяя к этому равенству оператор $\widehat{L}_-$ и воспользовавшись равенством (26.13), получим

$$\widehat{L}_-\widehat{L}_+\psi_L = (\widehat{\mathbf{L}}^2 - \widehat{L}_z^2 - \widehat{L}_z)\psi_L = 0.$$

Но поскольку ψ_M — общие собственные функции операторов $\widehat{\mathbf{L}}^2$ и $\widehat{L}_z$, то

$$\widehat{\mathbf{L}}^2\psi_L = \mathbf{L}^2\psi_L, \quad \widehat{L}_z^2\psi_L = L^2\psi_L, \quad \widehat{L}_z\psi_L = L\psi_L,$$

так что полученное уравнение дает

$$\mathbf{L}^2 = L(L+1). \tag{27.9}$$

Формулой (27.9) определяются искомые собственные значения квадрата момента; число L пробегает все целые положительные значения, включая значение нуль. При заданном значении числа L компонента $L_z = M$ момента может иметь значения

$$M = L, L-1, \ldots, -L, \tag{27.10}$$

т. е. всего $2L + 1$ различных значений. Уровень энергии, соответствующий моменту L, таким образом, $(2L + 1)$-кратно вырожден; об этом вырождении обычно говорят как о вырождении по направлениям момента. Состояние с равным нулю моментом, $L = 0$ (при этом все его три компоненты равны нулю), не вырождено. Отметим, что волновая функция такого состояния сферически-симметрична; это ясно уже из того, что ее изменение при любом бесконечно малом повороте, даваемое выражением $\widehat{\mathbf{L}}\psi$ обращается в данном случае в нуль.

Мы будем часто говорить для краткости, как это принято, о «моменте L» системы, подразумевая при этом момент с квадратом, равным $L(L+1)$; о z-компоненте же момента говорят обычно просто как о «проекции момента».

Момент одной частицы будем обозначать малой буквой l, т. е. будем писать для нее формулу (27.9) в виде

$$\mathbf{l}^2 = l(l+1). \tag{27.11}$$

Вычислим матричные элементы величин L_x и L_y в представлении, в котором, наряду с энергией, диагональны $\mathbf{L}^2$ и L_z (*M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan*, 1926). Заметим, что поскольку операторы $\widehat{L}_x$, $\widehat{L}_y$ коммутативны с гамильтонианом, то их матрицы диагональны по отношению к энергии, т. е. все матричные элементы для переходов между состояниями с различной энергией (и различными моментами L) равны нулю. Таким образом, достаточно рассмотреть матричные элементы для переходов внутри группы состояний с различными значениями M, соответствующих одному вырожденному уровню энергии.

Из формул (27.7) видно, что в матрице оператора $\widehat{L}_+$ отличны от нуля только элементы, соответствующие переходам $M-1 \to M$, а в матрице оператора $\widehat{L}_-$ — элементы с $M \to M-1$. Учитывая это, находим диагональные матричные элементы в обеих частях равенства (26.13) и получаем [1])

$$L(L+1) = \langle M|L_+|M-1\rangle\langle M-1|L_-|M\rangle + M^2 - M.$$

Замечая, что в силу эрмитовости операторов $\widehat{L}_x$, $\widehat{L}_y$

$$\langle M-1|L_-|M\rangle = \langle M|L_+|M-1\rangle^*,$$

переписываем это равенство в виде

$$|\langle M|L_+|M-1\rangle|^2 = L(L+1) - M(M-1) = (L-M+1)(L+M),$$

откуда [2])

$$\langle M|L_+|M-1\rangle = \langle M-1|L_-|M\rangle = \sqrt{(L+M)(L-M+1)}. \tag{27.12}$$

Для отличных от нуля матричных элементов самих L_x и L_y отсюда имеем

$$\langle M|L_x|M-1\rangle = \langle M-1|L_x|M\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{(L+M)(L-M+1)}, \tag{27.13}$$

$$\langle M|L_y|M-1\rangle = -\langle M-1|L_y|M\rangle = -\frac{i}{2}\sqrt{(L+M)(L-M+1)}.$$

[1]) В обозначениях матричных элементов мы опускаем для краткости все индексы, по которым они диагональны (в том числе индекс L).

[2]) Выбор знака в этой формуле согласован с выбором фазовых множителей в собственных функциях момента.

Обратим внимание на отсутствие диагональных элементов в матрицах величин L_x, L_y. Поскольку диагональный матричный элемент дает среднее значение величины в соответствующем состоянии, то это значит, что в состояниях с определенными значениями L_z средние значения $\overline{L}_x = \overline{L}_y = 0$. Таким образом, если имеет определенное значение проекция момента на какое-либо направление в пространстве, то в этом же направлении лежит и весь вектор $\overline{\mathbf{L}}$.

§ 28. Собственные функции момента

Заданием значений l и m волновая функция частицы не определяется полностью. Это видно уже из того, что выражения для операторов этих величин в сферических координатах содержат только углы θ и φ, так что их собственные функции могут содержать произвольный, зависящий от r множитель. Мы будем рассматривать здесь только характерную для собственных функций момента угловую часть волной функции. Обозначим ее как $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и нормируем условием:

$$\int |Y_{lm}|^2 \, do = 1$$

($do = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$ — элемент телесного угла).

Как показывают дальнейшие вычисления, задача об определении общих собственных функций операторов $\widehat{\mathbf{l}}^2$ и $\widehat{l}_z$ допускает разделение переменных θ и φ, и эти функции можно искать в виде

$$Y_{lm} = \Phi_m(\varphi)\Theta_{lm}(\theta), \tag{28.1}$$

где $\Phi_m(\varphi)$ — собственные функции оператора $\widehat{l}_z$, определяемые формулой (27.3). Поскольку функции Φ_m уже нормированы условием (27.4), то Θ_{lm} должны быть нормированы согласно условию

$$\int_0^\pi |\Theta_{lm}|^2 \sin\theta \, d\theta = 1. \tag{28.2}$$

Функции Y_{lm} с различными l или m автоматически оказываются взаимно ортогональными:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y^*_{l'm'} Y_{lm} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'}, \tag{28.3}$$

как собственные функции операторов момента, соответствующие различным собственным значениям. В отдельности ортогональны также и функции $\Phi_m(\varphi)$ (см. (27.4)) как собственные функции оператора $\widehat{l}_z$, соответствующие различным его собственным значениям m. Функции же $\Theta_{lm}(\theta)$ сами по себе не являются собственными функциями какого-либо из операторов момента; они взаимно ортогональны при различных l, но не при различных m.

Наиболее прямой способ вычисления искомых функций есть непосредственное решение задачи об отыскании собственных функций оператора $\widehat{\mathbf{l}}^2$, написанного в сферических координатах (формула (26.16)). Уравнение $\widehat{\mathbf{l}}^2\psi = \mathbf{l}^2\psi$ гласит:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + l(l+1)\psi = 0.$$

Подставив в это уравнение ψ в виде (28.1), получим для функции Θ_{lm} уравнение

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta_{lm}}{d\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta_{lm} + l(l+1)\Theta_{lm} = 0. \tag{28.4}$$

Это уравнение хорошо известно из теории шаровых функций. Оно имеет решения, удовлетворяющие условиям конечности и однозначности, при целых положительных значениях $l \geqslant |m|$, в согласии с полученными выше матричным методом собственными значениями момента. Соответствующие решения представляют собой так называемые присоединенные полиномы Лежандра $P_l^m(\cos\theta)$ (см. § с математических дополнений). Нормируя решение условием (28.2), получим [1])

$$\Theta_{lm} = (-1)^m i^l \sqrt{\frac{(2l+1)}{2}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta). \tag{28.5}$$

Здесь предполагается, что $m \geqslant 0$. Для отрицательных m определим Θ_{lm} соотношением

$$\Theta_{l,-|m|} = (-1)^m \Theta_{l|m|}, \tag{28.6}$$

т. е. Θ_{lm} с $m < 0$ дается формулой (28.5), в которой надо написать $|m|$ вместо m и опустить множитель $(-1)^m$.

[1]) Выбор фазового множителя, разумеется, не определяется условием нормировки. Определение, которым мы будем пользоваться в этой книге, наиболее естественно с точки зрения общей теории сложения моментов: оно отличается от обычно применяемого множителем i^l. Преимущества такого выбора будут очевидны из примеч. на с. 278, 527, 533.

Таким образом, собственные функции момента оказываются, с математической точки зрения, определенным образом нормированными сферическими функциями. Выпишем, для удобства дальнейших ссылок, полное их выражение, учитывающее все указанные определения:

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2}\, i^l \left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}. \tag{28.7}$$

В частности,

$$Y_{l0} = i^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta). \tag{28.8}$$

Очевидно, что функции, отличающиеся знаком m, связаны друг с другом соотношениями

$$(-1)^{l-m} Y_{l,-m} = Y_{lm}^*. \tag{28.9}$$

При $l = 0$ (так что и $m = 0$) шаровая функция сводится к постоянной. Другими словами, волновые функции состояний частицы с равным нулю моментом зависят только от r, т. е. обладают полной шаровой симметрией — в соответствии со сделанным в § 27 общим утверждением.

При заданном m значения l, начинающиеся с $|m|$, нумеруют последовательные собственные значения величины $\mathbf{l}^2$ в порядке их возрастания. Поэтому на основании общей теоремы о нулях собственных функций (§ 21) мы приходим к выводу, что функция Θ_{lm} обращается в нуль при $l-|m|$ различных значениях угла θ; другими словами, она имеет в качестве узловых линий $l-|m|$ «кругов широт» шара. Что касается полных угловых функций, то, если выбрать их с вещественными множителями $\cos m\varphi$ или $\sin m\varphi$ вместо $e^{\pm i|m|\varphi}$ [1]), они будут иметь в качестве узловых линий еще $|m|$ «меридианных кругов»; общее число узловых линий будет, таким образом, равно l.

Наконец, покажем, каким образом можно вычислить функции Θ_{lm} матричным методом. Это делается аналогично тому, как были вычислены в § 23 волновые функции осциллятора. Исходим из равенства (27.8) $\widehat{l}_+ Y_{ll} = 0$. Воспользовавшись выражением (26.15) для оператора $\widehat{l}_+$ и подставляя

$$Y_{ll} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi}\Theta_{ll}(\theta),$$

[1]) Каждая такая функция соответствует состоянию, в котором l_z не имеет определенного значения, а может иметь, с равной вероятностью, значения $\pm m$.

получаем для Θ_{ll} уравнение

$$\frac{d\Theta_{ll}}{d\theta} - l \operatorname{ctg}\theta \cdot \Theta_{ll} = 0,$$

откуда $\Theta_{ll} = \text{const} \cdot \sin^l \theta$. Определив постоянную из условия нормировки, получим

$$\Theta_{ll} = (-i)^l \sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}} \frac{1}{2^l l!} \sin^l \theta. \tag{28.10}$$

Далее, используя (27.12), пишем

$$\widehat{l}_- Y_{l,m+1} = (l_-)_{m,m+1} Y_{lm} = \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\, Y_{lm}.$$

Повторное применение этой формулы дает

$$\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, Y_{lm} = \frac{1}{\sqrt{(2l)!}}\, \widehat{l}_-^{\,l-m} Y_{ll}.$$

Вычисление правой части равенства легко производится с помощью выражения (26.15) для оператора $\widehat{l}_-$, согласно которому

$$\widehat{l}_- [f(\theta) e^{im\varphi}] = e^{i(m-1)\varphi} \sin^{1-m}\theta \frac{d}{d\cos\theta} (f \sin^m \theta).$$

Повторное применение этой формулы дает

$$\widehat{l}_-^{\,l-m} e^{il\varphi} \Theta_{ll} = e^{im\varphi} \sin^{-m}\theta \frac{d^{l-m}}{(d\cos\theta)^{l-m}} (\sin^l \theta \cdot \Theta_{ll}).$$

Наконец, используя эти соотношения и выражение (28.10) для Θ_{ll}, получим формулу

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-i)^l \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{1}{2^l l! \sin^m \theta} \frac{d^{l-m}}{(d\cos\theta)^{l-m}} \sin^{2l}\theta, \tag{28.11}$$

совпадающую с (28.5).

§ 29. Матричные элементы векторов

Рассмотрим снова замкнутую систему частиц[1]), и пусть f есть любая характеризующая ее скалярная физическая величина, а $\widehat{f}$ — соответствующий этой величине оператор. Всякий

[1]) Все результаты этого параграфа справедливы и для частицы в центрально-симметричном поле (вообще всегда, когда имеет место сохранение полного момента системы).

скаляр инвариантен по отношению к повороту системы координат. Поэтому скалярный оператор $\widehat{f}$ не меняется под влиянием операции поворота, т. е. коммутирует с оператором поворота. Но мы знаем, что оператор бесконечно малого поворота с точностью до постоянного множителя совпадает с оператором момента, так что

$$\{\widehat{f}, \widehat{\mathbf{L}}\} = 0. \tag{29.1}$$

Из коммутативности $\widehat{f}$ с оператором момента следует, что матрица величины f по отношению к переходам между состояниями с определенными значениями L и M диагональна по этим индексам. Более того, поскольку задание числа M определяет лишь ориентацию системы по отношению к координатным осям, а значение скалярной величины от этой ориентации вообще не зависит, то можно утверждать, что матричные элементы $\langle n'LM|f|nLM\rangle$ не зависят от значения M (буквой n условно обозначена совокупность всех остальных, помимо L и M, квантовых чисел, определяющих состояние системы). Формальное доказательство этого утверждения можно получить, воспользовавшись коммутативностью операторов $\widehat{f}$ и $\widehat{L}_+$:

$$\widehat{f}\widehat{L}_+ - \widehat{L}_+\widehat{f} = 0. \tag{29.2}$$

Напишем матричный элемент этого равенства для перехода $n, L, M \to n', L, M+1$. Учитывая, что матрица величины L_+ имеет только элементы с $n, L, M \to n, L, M+1$, находим

$$\begin{aligned}\langle n', L, M+1|f|n, L, M+1\rangle\langle n, L, M+1|L_+|n, L, M\rangle = \\ = \langle n', L, M+1|L_+|n', L, M\rangle\langle n', L, M|f|n, L, M\rangle,\end{aligned}$$

и поскольку матричные элементы L_+ не зависят от индекса n, то

$$\langle n', L, M+1|f|n, L, M+1\rangle = \langle n', L, M|f|n, L, M\rangle, \tag{29.3}$$

откуда следует, что вообще все $\langle n', L, M|f|n, L, M\rangle$ с различными M (и одинаковыми остальными индексами) равны между собой.

Если применить этот результат к самому гамильтониану, то мы получим известную уже нам независимость энергии стационарных состояний от M, т. е. $(2L+1)$-кратное вырождение энергетических уровней.

Пусть, далее, $\mathbf{A}$ — некоторая векторная физическая величина, характеризующая замкнутую систему. При повороте системы координат (в частности, бесконечно малом повороте, т. е.

при воздействии оператора момента) компоненты вектора преобразуются друг через друга. Поэтому и в результате коммутирования операторов $\widehat{L}_i$ с операторами $\widehat{A}_i$ должны получиться вновь компоненты того же вектора $\widehat{A}_i$. Какие именно — можно найти, замечая, что в частном случае, когда $\mathbf{A}$ есть радиус-вектор частицы, должны получиться формулы (26.4). Таким образом, находим правила коммутации:

$$\{\widehat{L}_i, \widehat{A}_k\} = ie_{ikl}\widehat{A}_l. \tag{29.4}$$

Эти соотношения позволяют получить ряд результатов относительно формы матриц компонент вектора $\mathbf{A}$ (*М. Борн, В. Гейзенберг, П. Иордан*, 1926). Прежде всего оказывается возможным найти *правила отбора*, определяющие, для каких переходов матричные элементы могут быть отличны от нуля. Мы, однако, не станем приводить здесь соответствующих, довольно громоздких, вычислений, поскольку в дальнейшем выяснится (§ 107), что эти правила являются в действительности непосредственным следствием общих трансформационных свойств векторных величин и могут быть получены из них по существу без всяких вычислений. Здесь же мы приведем эти правила без вывода.

Матричные элементы всех компонент вектора могут быть отличны от нуля только для таких переходов, в которых момент L меняется не более чем на единицу:

$$L \to L, L \pm 1. \tag{29.5}$$

Кроме того, имеет место дополнительное правило отбора, запрещающее переходы между всякими двумя состояниями с $L = 0$; это правило является очевидным следствием полной сферической симметрии состояний с равным нулю моментом.

Правила отбора по проекции момента M различны для разных компонент вектора. Именно, могут быть отличны от нуля матричные элементы для переходов со следующими изменениями значения M:

$$\begin{aligned} &M \to M+1 \quad \text{для} \quad A_+ = A_x + iA_y, \\ &M \to M-1 \quad \text{для} \quad A_- = A_z - iA_y, \\ &M \to M \quad \text{для} \quad A_z. \end{aligned} \tag{29.6}$$

Далее, оказывается возможным определить в общем виде зависимость матричных элементов вектора от числа M. Эти важные, часто используемые формулы мы приведем здесь тоже без вывода, поскольку и они являются в действительности частным случаем более общих (относящихся к любым тензорным величинам) соотношений, которые будут получены в § 107.

Отличные от нуля матричные элементы величины A_z определяются следующими формулами:

$$\langle n'LM|A_z|nLM\rangle = \frac{M}{\sqrt{L(L+1)(2L+1)}}\langle n'L\|A\|nL\rangle,$$

$$\langle n'LM|A_z|n,L-1,M\rangle = \sqrt{\frac{L^2-M^2}{L(2L-1)(2L+1)}}\langle n'L\|A\|n,L-1\rangle, \quad (29.7)$$

$$\langle n',L-1,M|A_z|nLM\rangle = \sqrt{\frac{L^2-M^2}{L(2L-1)(2L+1)}}\langle n',L-1\|A\|nL\rangle.$$

Здесь символ

$$\langle n'L'\|A\|\|nL\rangle$$

обозначает так называемые *приведенные матричные элементы* — величины, не зависящие от квантового числа M [1]). Они связаны друг с другом соотношениями

$$\langle n'L'\|A\|nL\rangle = \langle nL\|A\|n'L'\rangle^*, \quad (29.8)$$

непосредственно следующими из эрмитовости оператора $\widehat{A}_z$.

Через те же приведенные элементы выражаются матричные элементы величин A_- и A_+. Отличные от нуля матричные элементы A_- равны

$$\langle n',L,M-1|A_-|nLM\rangle = \sqrt{\frac{(L-M+1)(L+M)}{L(L+1)(2L+1)}}\langle n'L\|A\|nL\rangle,$$

$$\langle n',L,M-1|A_-|n,L-1,M\rangle = \\ = \sqrt{\frac{(L-M+1)(L-M)}{L(2L-1)(2L+1)}}\langle n'L\|A\|n,L-1\rangle, \quad (29.9)$$

$$\langle n',L-1,M-1|A_-|nLM\rangle = -\sqrt{\frac{(L+M-1)(L+M)}{L(2L-1)(2L+1)}}\langle n',L-1\|A\|nL\rangle.$$

Матричные элементы A_+ не требуют особых формул, поскольку в силу вещественности A_x и A_y имеем

$$\langle n'L'M'|A_+|nLM\rangle = \langle nLM|A_-|n'L'M'\rangle^*. \quad (29.10)$$

[1]) Появление в формулах (29.7), (29.9) зависящих от L знаменателей соответствует общим обозначениям, введенным в § 107. Целесообразность этих знаменателей проявляется, в частности, в простом виде, который принимает формула (29.12) для матричных элементов скалярного произведения двух векторов.

Символ приведенного матричного элемента надо понимать как единое целое (в отличие от того, что было сказано в связи с символом матричного элемента (11.17)).

Отметим формулу, выражающую матричные элементы скаляра $\mathbf{AB}$ через приведенные матричные элементы двух векторных величин $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$. Вычисление удобно производить, представив оператор $\widehat{\mathbf{A}}\widehat{\mathbf{B}}$ в виде

$$\widehat{\mathbf{A}}\widehat{\mathbf{B}} = \frac{1}{2}(\widehat{A}_+\widehat{B}_- + \widehat{A}_-\widehat{B}_+) + \widehat{A}_z\widehat{B}_z. \tag{29.11}$$

Матрица величины $\mathbf{AB}$ (как и всякого скаляра) диагональна по L и M. Вычисление с помощью (29.7)–(29.9) приводит к результату:

$$\langle n'LM|\mathbf{AB}|nLM\rangle = \frac{1}{2L+1}\sum_{n'',L''}\langle n'L\|A\|n''L''\rangle\langle n''L''\|B\|nL\rangle, \tag{29.12}$$

где L'' пробегает значения $L, L\pm 1$.

Выпишем, для справок, приведенные матричные элементы для самого вектора $\mathbf{L}$. Из сравнения формул (29.9) и (27.12) находим

$$\langle L\|L\|L\rangle = \sqrt{L(L+1)(2L+1)},$$
$$\langle L-1\|L\|L\rangle = \langle L\|L\|L-1\rangle = 0. \tag{29.13}$$

Часто встречающейся в применениях величиной является единичный вектор $\mathbf{n}$ в направлении радиуса-вектора частицы; найдем его приведенные матричные элементы. Для этого достаточно вычислить, например, матричные элементы от $n_z = \cos\theta$ при равной нулю проекции момента: $m = 0$. Имеем

$$\langle l-1,0|n_z|l0\rangle = \int_0^\pi \Theta^*_{l-1,0}\cos\theta\cdot\Theta_{l0}\sin\theta\,d\theta$$

с функциями Θ_{l0} из (28.11). Вычисление интеграла приводит к результату [1])

$$\langle l-1,0|n_z|l0\rangle = \frac{il}{\sqrt{(2l-1)(2l+1)}}.$$

Матричные же элементы для переходов $l\to l$ равны нулю (как и для всякого полярного вектора, относящегося к отдельной частице — см. ниже (30.8)). Сравнение с (29.7) дает теперь

$$\langle l-1\|n\|l\rangle = -\langle l\|n\|l-1\rangle = i\sqrt{l}, \quad \langle l\|n\|l\rangle = 0. \tag{29.14}$$

[1]) Вычисление осуществляется $(l-1)$-кратным интегрированием по частям по $d\cos\theta$. Общую формулу для интегралов такого вида — см. (107.14).

З а д а ч а

Усреднить тензор $n_i n_k - (1/3)\delta_{ik}$ (где $\mathbf{n}$ — единичный вектор в направлении радиуса-вектора частицы) по состоянию с заданной абсолютной величиной вектора $\mathbf{l}$, но не его направлением (т. е. неопределенным l_z).

Р е ш е н и е. Искомое среднее значение есть оператор, который может выражаться лишь через оператор $\widehat{\mathbf{l}}$. Ищем его в виде

$$\overline{n_i n_k} - \frac{1}{3}\delta_{ik} = a\left[\widehat{l}_i\widehat{l}_k + \widehat{l}_k\widehat{l}_i - \frac{2}{3}\delta_{ik}l(l+1)\right];$$

это есть наиболее общий вид составленного из компонент $\widehat{\mathbf{l}}$ симметричного тензора второго ранга с равным нулю следом. Для определения постоянной a умножаем написанное равенство слева на $\widehat{l}_i$, и справа на $\widehat{l}_k$ (с суммированием по i и k). Поскольку вектор $\mathbf{n}$ перпендикулярен к вектору $\hbar\widehat{\mathbf{l}} = [\widehat{\mathbf{r}}\,\widehat{\mathbf{p}}]$, то $n_i\widehat{l}_i = 0$. Произведение $\widehat{l}_i\widehat{l}_i\widehat{l}_k\widehat{l}_k = (\widehat{\mathbf{l}}^2)^2$ заменяем его собственным значением $l^2(l+1)^2$, а произведение $\widehat{l}_i\widehat{l}_k\widehat{l}_i\widehat{l}_k$ преобразуем с помощью соотношений коммутации (26.7) следующим образом:

$$\widehat{l}_i\widehat{l}_k\widehat{l}_i\widehat{l}_k = \widehat{l}_i\widehat{l}_i\widehat{l}_k\widehat{l}_k - ie_{ikl}\widehat{l}_i\widehat{l}_l\widehat{l}_k = (\widehat{\mathbf{l}}^2)^2 - \frac{i}{2}e_{ikl}\widehat{l}_i(\widehat{l}_l\widehat{l}_k - \widehat{l}_k\widehat{l}_l) =$$

$$= (\widehat{\mathbf{l}}^2)^2 + \frac{1}{2}e_{ikl}e_{lkm}\widehat{l}_i\widehat{l}_m = (\widehat{\mathbf{l}}^2)^2 - \widehat{\mathbf{l}}^2 = l^2(l+1)^2 - l(l+1)$$

(мы воспользовались тем, что $e_{ikl}e_{mkl} = 2\delta_{im}$). После простого приведения получим в результате

$$a = -\frac{1}{(2l-1)(2l+3)}.$$

§ 30. Четность состояния

Наряду с параллельными переносами и поворотами системы координат (инвариантность по отношению к которым выражает соответственно однородность и изотропию пространства) существует еще одно преобразование, оставляющее неизменным гамильтониан замкнутой системы. Это — так называемое преобразование *инверсии*, заключающееся в одновременном изменении знака всех координат, т. е. изменении направления всех осей на обратное; правовинтовая система координат переходит при этом в левовинтовую, и наоборот. Инвариантность гамильтониана по отношению к этому преобразованию выражает собой симметрию пространства по отношению к зеркальным отражениям [1]). В классической механике инвариантность функции Гамильтона по отношению к инверсии не приводит к каким-либо

[1]) Инвариантен по отношению к инверсии также и гамильтониан системы частиц, находящихся в центрально-симметричном поле (причем начало координат должно совпадать с центром поля).

новым законам сохранения. В квантовой же механике ситуация существенно иная.

Введем оператор инверсии $\widehat{P}$ [1]), действие которого на волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ заключается в изменении знака координат:

$$\widehat{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}). \tag{30.1}$$

Легко найти собственные значения P этого оператора, определяемые уравнением

$$\widehat{P}\psi(\mathbf{r}) = P\psi(\mathbf{r}). \tag{30.2}$$

Для этого замечаем, что двукратное воздействие оператора инверсии приводит к тождеству — аргументы функции вообще не меняются. Другими словами, имеем $\widehat{P}^2\psi = P^2\psi = \psi$, т. е. $P^2{=}1$, откуда

$$P = \pm 1. \tag{30.3}$$

Таким образом, собственные функции оператора инверсии либо не меняются вовсе под его воздействием, либо меняют свой знак. В первом случае волновую функцию (и соответствующее состояние) называют *четной*, а во втором — *нечетной*.

Инвариантность гамильтониана по отношению к инверсии (т. е. коммутативность операторов $\widehat{H}$ и $\widehat{P}$) выражает собой, следовательно, *закон сохранения четности*: если состояние замкнутой системы обладает определенной четностью (т. е. если оно четно или нечетно), то эта четность сохраняется со временем [2]).

По отношению к инверсии инвариантен также и оператор момента: инверсия меняет знак как координат, так и операторов дифференцирования по ним, а потому оператор (26.2) остается неизменным. Другими словами, оператор инверсии коммутативен с оператором момента, а это значит, что система может обладать определенной четностью одновременно с определенными значениями момента L и его проекции M. При этом можно утверждать, что все состояния, отличающиеся только значением M, обладают одинаковой четностью. Это обстоятельство очевидно уже из независимости свойств замкнутой системы от ее ориентации в пространстве, а формально может быть доказано исходя из коммутации $\widehat{L}_+\widehat{P} - \widehat{P}\widehat{L}_+ = 0$ тем же путем, каким было получено (29.3) из (29.2).

[1]) От английского слова parity — четность.

[2]) Во избежании недоразумений напомним, что речь идет о нерелятивистской теории. В природе существуют взаимодействия (рассматриваемые в релятивистской теории), нарушающие сохранение четности.

Для матричных элементов различных физических величин существуют определенные *правила отбора по четности.*

Рассмотрим сначала скалярные величины. При этом надо различать *истинные скаляры* — не меняющиеся вовсе при инверсии, и *псевдоскаляры* — величины, меняющие знак при инверсии (псевдоскаляром является скалярное произведение аксиального и полярного векторов). Оператор истинного скаляра f коммутативен с $\widehat{P}$, отсюда следует, что если матрица P диагональна, то и матрица f диагональна по индексу четности, т. е. отличны от нуля матричные элементы только для переходов $g \to g$ и $u \to u$ (индексы g и u означают соответственно четные и нечетные состояния). Для оператора же псевдоскалярной величины имеем $\widehat{P}\widehat{f} = -\widehat{f}\widehat{P}$; операторы $\widehat{P}$ и $\widehat{f}$ «антикоммутативны». Матричный элемент этого равенства для перехода $g \to g$ есть

$$P_{gg} f_{gg} = -f_{gg} P_{gg},$$

и поскольку $P_{gg} = 1$, то $f_{gg} = 0$; таким же образом находим, что и $f_{uu} = 0$. Таким образом, матрица псевдоскалярной величины имеет отличные от нуля элементы только для переходов, с изменением четности. Итак, правила отбора для матричных элементов скалярных величин:

$$\begin{array}{ll} \text{истинные скаляры:} & g \to g, \quad u \to u, \\ \text{псевдоскаляры:} & g \to u, \quad u \to g, \end{array} \tag{30.4}$$

Эти правила можно получить и другим способом, прямо из определения матричных элементов. Рассмотрим, например, интеграл $f_{ug} = \int \psi_u^* \widehat{f} \psi_g \, dq$, где функция ψ_g — четна, а ψ_u — нечетна. При изменении знака всех координат подынтегральное выражение меняет знак, если f есть истинный скаляр; с другой стороны, интеграл, взятый по всему пространству, не может измениться от изменения обозначения переменных интегрирования. Отсюда следует, что $f_{ug} = -f_{ug}$, т. е. $f_{ug} \equiv 0$.

Аналогичным образом можно получить правила отбора для векторных величин. При этом надо помнить, что обычные, полярные, векторы при инверсии меняют знак, а аксиальные векторы при этом преобразовании не меняются (таков, например, вектор момента — векторное произведение двух полярных векторов $\mathbf{p}$ и $\mathbf{r}$). Учтя это, найдем правила отбора:

$$\begin{array}{ll} \text{полярные векторы:} & g \to u, \quad u \to g, \\ \text{аксиальные векторы:} & g \to g, \quad u \to u. \end{array} \tag{30.5}$$

Определим четность состояния одной частицы с моментом l. Преобразование инверсии ($x \to -x$, $y \to -y$, $z \to -z$) состоит,

для сферических координат, в преобразовании

$$r \to r, \quad \theta \to \pi - \theta, \quad \varphi \to \varphi + \pi. \tag{30.6}$$

Зависимость волновой функции частицы от углов задается сферической функцией Y_{lm}, которая, с точностью до несущественной для нас здесь постоянной, имеет вид $P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$. При замене φ на $\varphi + \pi$ множитель $e^{im\varphi}$ умножается на $(-1)^m$, а при замене θ на $\pi - \theta$ $P_l^m(\cos\theta)$ переходит в $P_l^m(-\cos\theta) = (-1)^{l-m}P_l^m(\cos\theta)$. Таким образом, вся функция умножится на число $(-1)^l$ (не зависящее от m, в согласии со сказанным выше), т. е. четность состояния с данным значением l есть

$$P = (-1)^l. \tag{30.7}$$

Мы видим, что все состояния с четным l четны, а с нечетным l нечетны.

Векторная физическая величина, относящаяся к отдельной частице, может иметь матричные элементы лишь для переходов с $l \to l, l \pm 1$ (§ 29). Имея это в виду и сопоставляя формулу (30.7) со сказанным выше относительно изменения четности в матричных элементах векторов, мы приходим к выводу, что матричные элементы векторных величин, относящихся к отдельной частице, отличны от нуля только для переходов:

$$\begin{aligned} &\text{полярные векторы:} && l \to l \pm 1, \\ &\text{аксиальные векторы:} && l \to l. \end{aligned} \tag{30.8}$$

§ 31. Сложение моментов

Рассмотрим систему, состоящую из двух слабо взаимодействующих частей. При полном пренебрежении взаимодействием для каждой из них справедлив закон сохранения момента импульса, а полный момент $\mathbf{L}$ всей системы можно рассматривать как сумму моментов $\mathbf{L}_1$ и $\mathbf{L}_2$ ее частей. В следующем приближении при учете слабого взаимодействия законы сохранения $\mathbf{L}_1$ и $\mathbf{L}_2$ уже не выполняются строго, но определяющие их квадраты чисел $\mathbf{L}_1$ и $\mathbf{L}_2$ остаются «хорошими» квантовыми числами, пригодными для приближенного описания состояния системы. Наглядно, т. е. рассматривая моменты классически, можно сказать, что в этом приближении $\mathbf{L}_1$ и $\mathbf{L}_2$ вращаются вокруг направления $\mathbf{L}$, оставаясь неизменными по величине.

В связи с рассмотрением таких систем возникает вопрос о *законе сложения моментов*. Каковы возможные значения L при заданных значениях L_1 и L_2? Что касается закона сложения для

проекций момента, то он очевиден: из $\widehat{L}_z = \widehat{L}_{1z} + \widehat{L}_{2z}$ следует, что и

$$M = M_1 + M_2. \tag{31.1}$$

Для операторов же квадратов моментов такого простого соотношения нет и для вывода их «закона сложения» рассуждаем следующим образом.

Если выбрать в качестве полной системы физических величин величины $\mathbf{L}_1^2$, $\mathbf{L}_2^2$, L_{1z}, L_{2z} [1]), то каждое состояние будет определяться значениями чисел L_1, L_2, M_1, M_2. При заданных L_1 и L_2 числа M_1, M_2 пробегают соответственно по $(2L_1+1)$ и $(2L_2+1)$ значений, так что всего имеется $(2L_1+1)(2L_2+1)$ различных состояний с одинаковыми L_1, L_2. Волновые функции состояний в этом описании обозначим как $\varphi_{L_1L_2M_1M_2}$.

Вместо четырех указанных величин в качестве полной системы можно выбрать четыре величины $\mathbf{L}_1^2$, $\mathbf{L}_2^2$, $\mathbf{L}^2$, L_z. Тогда каждое состояние будет характеризоваться значениями чисел L_1, L_2, L, M (соответствующие волновые функции обозначим как $\psi_{L_1L_2LM}$). При заданных L_1 и L_2 должно быть, разумеется, по-прежнему $(2L_1+1)(2L_2+1)$ различных состояний, т. е. при заданных L_1, L_2 пара чисел L, M может пробегать $(2L_1+1)(2L_2+1)$ пар значений. Эти значения можно определить следующими рассуждениями.

Складывая друг с другом различные допустимые значения M_1 и M_2, получим соответствующие значения M:

M_1	M_2	M
L_1	L_2	L_1+L_2
L_1	L_2-1	L_1+L_2-1
L_1-1	L_2	
L_1-1	L_2-1	L_1+L_2-2
L_1	L_2-2	
L_1-2	L_2	
.....		

Мы видим, что наибольшее возможное значение M есть $M = L_1+L_2$, причем ему отвечает одно состояние φ (одна пара значений M_1, M_2). Поэтому и наибольшее возможное значение M в состояниях ψ, а следовательно, и наибольшее L, есть L_1+L_2. Далее, имеются два состояния φ с $M = L_1+L_2-1$. Следовательно, должны быть и два состояния ψ с этим значением M; одно

[1]) И ряд других величин, которые вместе с четырьмя указанными образуют полную систему. Эти остальные величины не играют роли в дальнейших рассуждениях, и для краткости выражений мы о них не говорим вовсе, называя условно полной систему четырех указанных величин.

из них есть состояние с $L = L_1 + L_2$ (и $M = L - 1$), а другое — с $L = L_1 + L_2 - 1$ (причем $M = L$). Для значения $M = L_1 + L_2 - 2$ есть три различных состояния φ. Это значит, что наряду со значениями $L = L_1 + L_2$, $L = L_1 + L_2 - 1$ возможно также и значение $L = L_1 + L_2 - 2$.

Эти рассуждения можно продолжать в таком же виде, пока при уменьшении M на 1 увеличивается на 1 число состояний с заданным значением M. Легко сообразить, что это будет иметь место до тех пор, пока M не достигнет значения $|L_1 - L_2|$. При дальнейшем уменьшении M число состояний перестанет возрастать, оставаясь равным $2L_2 + 1$ (если $L_2 \leqslant L_1$). Это значит, что $|L_1 - L_2|$ есть наименьшее возможное значение L.

Таким образом, мы приходим к результату, что при заданных L_1 и L_2 число L может пробегать значения

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \ldots, |L_1 - L_2|, \tag{31.2}$$

всего $2L_2 + 1$ (считая, что $L_2 \leqslant L_1$) различных значений. Легко проверить, что получается действительно $(2L_1 + 1) \times (2L_2 + 1)$ различных значений пары чисел M, L. При этом существенно отметить, что (если отвлечься от $2L + 1$ различных значений M при заданном L) каждому из возможных значений L (31.2) соответствует всего по одному состоянию.

Этот результат можно наглядно изобразить с помощью так называемой *векторной модели*. Если ввести два вектора $\mathbf{L}_1$, $\mathbf{L}_2$ с длинами L_1 и L_2, то значения L изобразятся как целочисленные длины векторов L, получающихся в результате векторного сложения $\mathbf{L}_1$ и $\mathbf{L}_2$; наибольшее $(L_1 + L_2)$ значение L получается при параллельных, а наименьшее $(|L_1 - L_2|)$ — при антипараллельных $\mathbf{L}_1$ и $\mathbf{L}_2$.

В состояниях с определенными значениями моментов L_1, L_2 и полного момента L имеют определенные значения также и скалярные произведения $\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2$, $\mathbf{L}\mathbf{L}_1$, $\mathbf{L}\mathbf{L}_2$. Легко найти эти значения. Для вычисления $\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2$ пишем $\widehat{\mathbf{L}} = \widehat{\mathbf{L}}_1 + \widehat{\mathbf{L}}_2$ или, возводя в квадрат и перенося члены,

$$2\widehat{\mathbf{L}}_1\widehat{\mathbf{L}}_2 = \widehat{\mathbf{L}}^2 - \widehat{\mathbf{L}}_1^2 - \widehat{\mathbf{L}}_2^2.$$

Заменяя операторы в правой части равенства их собственными значениями, получим собственное значение оператора в левой части равенства

$$\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2 = \frac{1}{2}\{L(L+1) - L_1(L_1+1) - L_2(L_2+1)\}. \tag{31.3}$$

Аналогичным образом найдем

$$\mathbf{L}\mathbf{L}_1 = \frac{1}{2}\{L(L+1) + L_1(L_1+1) - L_2(L_2+1)\}. \tag{31.4}$$

Выясним теперь *правило сложения четностей*. Волновая функция Ψ системы, состоящей из двух независимых частей, представляет собой произведение волновых функций Ψ_1 и Ψ_2 этих частей. Ясно поэтому, что если обе последние обладают одинаковой четностью (т. е. обе меняют или обе не меняют свой знак при изменении знака всех координат), то волновая функция всей системы будет четной. Напротив, если Ψ_1 и Ψ_2 обладают различной четностью, то функция Ψ будет нечетной. Эти утверждения можно выразить равенством

$$P = P_1 P_2, \tag{31.5}$$

где P — четность системы в целом, а P_1, P_2 — четности ее частей. Это правило, разумеется, непосредственно обобщается на случай системы, состоящей из произвольного числа невзаимодействующих частей.

В частности, если речь идет о системе частиц, находящихся в центрально-симметричном поле (причем взаимодействие частиц друг с другом можно считать слабым), то четность состояния системы в целом

$$P = (-1)^{l_1+l_2+\dots} \tag{31.6}$$

(см. (30.7)). Подчеркнем, что здесь в показателе стоит алгебраическая сумма моментов частиц, вообще говоря, отличная от их «векторной суммы» т. е. момента L системы.

Если замкнутая система распадается на части (под влиянием действующих в ней самой сил), то ее полные момент и четность должны сохраняться. Это обстоятельство может сделать невозможным распад системы, даже если он возможен в энергетическом отношении.

Рассмотрим, например, атом, находящийся в четном состоянии с моментом $L = 0$, причем энергетически он мог бы распасться на свободный электрон и ион в нечетном состоянии с тем же моментом $L = 0$. Легко видеть, что фактически такой распад не может произойти (будет, как говорят, *запрещен*). Действительно, в силу закона сохранения момента свободный электрон должен был бы тоже обладать равным нулю моментом и потому находиться в четном состоянии ($P = (-1)^0 = +1$), но в этом случае состояние системы ион+свободный электрон было бы нечетным, между тем как первоначальное состояние атома было четным.

ГЛАВА V

ДВИЖЕНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОМ ПОЛЕ

§ 32. Движение в центрально-симметричном поле

Задача о движении двух взаимодействующих друг с другом частиц в квантовой механике может быть сведена к задаче об одной частице, — аналогично тому, как это может быть сделано в классической механике. Гамильтониан двух частиц (с массами m_1, m_2), взаимодействующих по закону $U(r)$ (r — расстояние между частицами), имеет вид

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + U(r), \tag{32.1}$$

где Δ_1, Δ_2 — операторы Лапласа по координатам частиц. Введем вместо радиусов-векторов частиц $\mathbf{r}_2$ и $\mathbf{r}_1$ новые переменные $\mathbf{R}$ и $\mathbf{r}$:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad \mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}; \tag{32.2}$$

$\mathbf{r}$ — вектор взаимного расстояния, а $\mathbf{R}$ — радиус-вектор центра инерции частиц. Простое вычисление приводит к результату;

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)}\Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r) \tag{32.3}$$

(Δ_R и Δ — операторы Лапласа соответственно по компонентам векторов $\mathbf{R}$ и $\mathbf{r}$; $m_1 + m_2$ — полная масса системы; $m = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ — приведенная масса). Таким образом, гамильтониан распадается на сумму двух независимых частей. Соответственно этому, можно искать $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в виде произведения $\varphi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$, где функция $\varphi(\mathbf{R})$ описывает движение центра инерции (как свободное движение частицы с массой $m_1 + m_2$), а $\psi(\mathbf{r})$ описывает относительное движение частиц (как движение частицы массы m в центрально-симметричном поле $U = U(r)$).

Уравнение Шредингера для движения частицы в центрально-симметричном поле имеет вид

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(r)]\psi = 0. \tag{32.4}$$

Воспользовавшись известным выражением для оператора Лапласа в сферических координатах, напишем это уравнение в виде

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+ \\ +\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(r)]\psi=0. \quad (32.5)$$

Если ввести сюда оператор (26.16) квадрата момента, то мы получим [1])

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left[-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{\widehat{\mathbf{l}}^2}{r^2}\psi\right]+U(r)\psi=E\psi. \quad (32.6)$$

При движении в центрально-симметричном поле момент импульса сохраняется. Будем рассматривать стационарные состояния с определенными значениями момента l и его проекций m. Заданием значений l и m определяется угловая зависимость волновых функций. Соответственно этому, ищем решения уравнения (32.6) в виде

$$\psi=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi), \quad (32.7)$$

где $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ — сферические функции. Поскольку $\widehat{\mathbf{l}}^2Y_{lm}= \\ =l(l+1)Y_{lm}$, то для «радиальной функции» $R(r)$ получаем уравнение

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}R+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(r)]R=0. \quad (32.8)$$

Это уравнение не содержит вовсе значения $l_z=m$, что соответствует известному уже нам $(2l+1)$-кратному вырождению уровней по направлениям момента.

Займемся исследованием радиальной части волновых функций. Подстановкой

$$R(r)=\frac{\chi(r)}{r} \quad (32.9)$$

[1]) Если ввести оператор радиальной компоненты импульса p_r в виде

$$\widehat{p}_r\psi=-i\hbar\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\psi)=-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right)\psi,$$

то гамильтониан запишется в виде

$$\widehat{H}=\frac{1}{2m}\left(\widehat{p}_r^2+\frac{\hbar^2\widehat{\mathbf{l}}^2}{r^2}\right)+U(r),$$

совпадающем по форме с классической функцией Гамильтона в сферических координатах.

уравнение (32.8) приводится к виду

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-U) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi = 0. \tag{32.10}$$

Если потенциальная энергия $U(r)$ везде конечна, то должна быть конечной во всем пространстве, включая начало координат, также и волновая функция ψ, а следовательно, и ее радиальная часть $R(r)$. Отсюда следует, что $\chi(r)$ должна обращаться при $r = 0$ в нуль:

$$\chi(0) = 0. \tag{32.11}$$

В действительности это условие сохраняется (см. § 35) также и для поля, обращающегося при $r \to 0$ в бесконечность.

Уравнение (32.10) по форме совпадает с уравнением Шредингера для одномерного движения в поле с потенциальной энергией

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}, \tag{32.12}$$

равной сумме энергии $U(r)$ и члена

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = \frac{\hbar^2 \mathbf{l}^2}{2mr^2},$$

который можно назвать центробежной энергией. Таким образом, задача о движении в центрально-симметричном поле сводится к задаче об одномерном движении в области, ограниченной с одной стороны (граничное условие при $r = 0$). «Одномерный характер» имеет также и условие нормировки для функций χ, определяющееся интегралом

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2\, dr = \int_0^\infty |\chi|^2\, dr.$$

При одномерном движении в ограниченной с одной стороны области уровни энергии не вырождены (§ 21). Поэтому можно сказать, что заданием значения энергии решение уравнения (32.10), т. е. радиальная часть волновой функции, определяется полностью. Имея также в виду, что угловая часть волновой функции полностью определяется значениями l и m, мы приходим к выводу, что при движении в центрально-симметричном поле волновая функция полностью определяется значениями E, l, m. Другими словами, энергия, квадрат момента и его проекция составляют вместе полный набор физических величин для такого движения.

Сведéние задачи о движении в центрально-симметричном поле к одномерному позволяет применить осцилляционную теорему (§ 21). Расположим собственные значения энергии (дискретного спектра) при заданном l в порядке возрастания, перенумеровав их порядковыми номерами n_r, причем наиболее низкому уровню приписывается номер $n_r = 0$. Тогда n_r определяет число узлов радиальной части волновой функции при конечных значениях r (не считая точки $r = 0$). Число n_r называют *радиальным квантовым числом*. Число l при движении в центрально-симметричном поле иногда называют *азимутальным квантовым числом*, а m — *магнитным квантовым числом*.

Для обозначения состояний с различными значениями момента l частицы существует общепринятая символика; состояния обозначаются буквами латинского алфавита со следующим соответствием:

$$\begin{array}{lcccccccc} l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & \dots \\ & s & p & d & f & g & h & i & k & \dots \end{array} \tag{32.13}$$

Нормальным состоянием при движении частицы в центрально-симметричном поле всегда является s-состояние; действительно, при $l \neq 0$ угловая часть волновой функции во всяком случае имеет узлы, между тем как волновая функция нормального состояния не должна иметь узлов вовсе. Можно также утверждать, что наименьшее возможное при заданном l собственное значение энергии растет с увеличением l. Это следует уже из того, что наличие момента связано с добавлением в гамильтониане существенно положительного члена $\hbar^2 l(l+1)/(2mr^2)$, растущего с увеличением l.

Определим вид радиальной функции вблизи начала координат. При этом будем считать, что

$$\lim_{r \to 0} U(r) r^2 = 0. \tag{32.14}$$

Ищем $R(r)$ в виде степенного ряда по r, оставляя при малых r только первый член разложения; другими словами, ищем $R(r)$ в виде $R = \text{const} \cdot r^s$. Подставляя это в уравнение

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) - l(l+1)R = 0,$$

получающееся из (32.8) умножением последнего на r^2 и переходом к $r \to 0$, найдем

$$s(s+1) = l(l+1).$$

Отсюда

$$s = l \text{ или } s = -(l+1).$$

Решение с $s = -(l+1)$ не удовлетворяет необходимым условиям; оно обращается в бесконечность при $r = 0$ (напомним, что $l \geqslant 0$). Таким образом, остается решение с $s = l$, т. е. вблизи начала координат волновые функции состояний с данным l пропорциональны r^l:

$$R_l \approx \text{const} \cdot r^l. \tag{32.15}$$

Вероятность частице находиться на расстоянии от центра между r и $r + dr$ определяется величиной $r^2|R^2|$ и поэтому пропорциональна $r^{2(l+1)}$. Мы видим, что она тем быстрее обращается в нуль в начале координат, чем больше значение l.

§ 33. Сферические волны

Плоская волна

$$\psi_{\mathbf{p}} = \text{const} \cdot \exp\Big(\frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}\Big)$$

описывает стационарное состояние, в котором свободная частица обладает определенным импульсом $\mathbf{p}$ (и энергией $E = p^2/2m$). Рассмотрим теперь такие стационарные состояния свободной частицы, в которых она обладает, наряду с энергией, определенными величиной и проекцией момента. Вместо энергии нам будет удобно ввести волновой вектор

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{33.1}$$

Волновая функция состояния с моментом l и его проекцией m имеет вид

$$\psi_{klm} = R_{kl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{33.2}$$

где радиальная функция определяется уравнением

$$R''_{kl} + \frac{2}{r}R'_{kl} + \Big[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\Big]R_{kl} = 0 \tag{33.3}$$

(уравнение (32.8) без $U(r)$). Волновые функции ψ_{klm}, относящиеся к непрерывному (по k) спектру, удовлетворяют условиям нормировки и взаимной ортогональности:

$$\int \psi^*_{k'l'm'}\psi_{klm}\, dV = \delta_{ll'}\delta_{mm'}\delta\Big(\frac{k'-k}{2\pi}\Big).$$

Взаимная ортогональность при различных l, l' и m, m' обеспечивается угловыми функциями. Радиальные же функции должны

быть нормированы условием

$$\int_0^\infty r^2 R_{k'l} R_{kl}\, dr = \delta\Big(\frac{k'-k}{2\pi}\Big) = 2\pi\delta(k'-k). \tag{33.4}$$

Если нормировать волновые функции не «по шкале $k/2\pi$», а «по шкале энергии», т. е. условием

$$\int_0^\infty r^2 R_{E'l} R_{El}\, dr = \delta(E'-E),$$

то, согласно общей формуле (5.14),

$$R_{El} = R_{kl}\Big(\frac{1}{2\pi}\frac{dk}{dE}\Big)^{1/2} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{2\pi k}}R_{kl}. \tag{33.5}$$

При $l=0$ уравнение (33.3) можно написать в виде

$$\frac{d^2}{dr^2}(rR_{k0}) + k^2 r R_{k0} = 0;$$

его решение, конечное при $r=0$ и нормированное условием (33.4) (ср. (21.9)), есть

$$R_{k0} = 2\frac{\sin kr}{r}. \tag{33.6}$$

Для решения уравнения (33.3) с $l \neq 0$ делаем подстановку:

$$R_{kl} = r^l \chi_{kl}. \tag{33.7}$$

Для χ_{kl} будем иметь уравнение

$$\chi''_{kl} + \frac{2(l+1)}{r}\chi'_{kl} + k^2\chi_{kl} = 0.$$

Если продифференцировать это уравнение по r, то получим

$$\chi'''_{kl} + \frac{2(l+1)}{r}\chi''_{kl} + \Big[k^2 - \frac{2(l+1)}{r^2}\Big]\chi'_{kl} = 0.$$

Подстановкой $\chi'_{kl} = r\chi_{k,l+1}$ оно приводится к виду

$$\chi''_{k,l+1} + \frac{2(l+2)}{r}\chi'_{k,l+1} + k^2\chi_{k,l+1} = 0,$$

действительно совпадающему с тем, которому должна удовлетворять функция $\chi_{k,l+1}$ Таким образом, последовательные функции χ_{kl} связаны друг с другом соотношением

$$\chi_{k,l+1} = \frac{1}{r}\chi'_{lk}, \tag{33.8}$$

а потому

$$\chi_{kl} = \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l \chi_{k0},$$

где $\chi_{k0} = R_{k0}$ определяется формулой (33.6) (это выражение может быть, разумеется, умножено еще на произвольную постоянную).

Таким образом, окончательно находим следующее выражение для радиальных функций свободного движения частицы:

$$R_{kl} = (-1)^l \cdot 2\frac{r^l}{k^l}\left(\frac{d}{r\,dr}\right)^l \frac{\sin kr}{r} \tag{33.9}$$

(множитель k^{-l} введен для нормировки — см. ниже; множитель $(-1)^l$ — из соображений удобства). Функции (33.9) могут быть выражены через функции Бесселя полуцелого порядка:

$$R_{kl} = \sqrt{\frac{2\pi k}{r}} J_{l+1/2}(kr) = 2k j_l(kr); \tag{33.10}$$

вводимые в этой связи функции

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+1/2}(x) \tag{33.11}$$

называют сферическими функциями Бесселя [1]).

Для получения асимптотического выражения радиальной функции (33.9) на больших расстояниях замечаем, что член, наименее быстро убывающий с r при $r \to \infty$, получается при l-кратном дифференцировании синуса. Поскольку каждое дифференцирование, $-d/dr$, синуса прибавляет член $-\pi/2$ в его аргументе, то получаем следующее асимптотическое выражение:

$$R_{kl} \approx \frac{2}{r}\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right). \tag{33.12}$$

Нормировку функций R_{kl} можно производить по их асимптотическим выражениям, как это было объяснено в § 21. Сравнив асимптотическую формулу (33.12) с нормированной функцией R_{k0} (33.6), видим, что функции R_{kl} с выбранным в (33.9) коэффициентом действительно нормированы должным образом.

[1]) Первые несколько функций j_l:

$$j_0 = \frac{\sin x}{x}, \quad j_1 = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}, \quad j_2 = \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right)\sin x - \frac{3\cos x}{x^2}.$$

В литературе встречается также определение функций j_l, отличающееся от (33.11) множителем x.

Вблизи начала координат (малые r) находим, разложив $\sin kr$ в ряд и сохранив только член, дающий после дифференцирований наиболее низкую степень r [1]):

$$\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l \frac{\sin kr}{r} \approx \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l (-1)^l \frac{(kr)^{2l+1}}{r(2l+1)!} = \frac{(-1)^l k^{2l+1}}{(2l+1)!!}.$$

Таким образом, вблизи начала координат функции R_{kl} имеют вид

$$R_{kl} \approx \frac{2k^{l+1}}{(2l+1)!!} r^l \tag{33.13}$$

в согласии с общим результатом (32.15).

В некоторых задачах (в теории рассеяния) приходится рассматривать волновые функции, не удовлетворяющие обычным условиям конечности, а соответствующие потоку частиц, вылетающих из центра или, напротив, падающих на него. Волновая функция, описывающая такой поток частиц с моментом $l = 0$, получится, если взять вместо стоячей сферической волны (33.6) решение в виде расходящейся (R^+_{k0}) или сходящейся (R^-_{k0}) сферической волны:

$$R^\pm_{k0} = \frac{A}{r} e^{\pm ikr}. \tag{33.14}$$

В общем случае для отличного от нуля момента l получим решение уравнения (33.3) в виде

$$R^\pm_{kl} = (-1)^l A \frac{r^l}{k^l} \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l \frac{e^{\pm ikr}}{r}. \tag{33.15}$$

Эти функции могут быть выражены через функции Ганкеля

$$R^\pm_{kl} = \pm iA \sqrt{\frac{k\pi}{2r}} H^{(1,2)}_{l+1/2}(kr) \tag{33.16}$$

(первого и второго рода — соответственно для знаков + и −). Асимптотическое выражение функции (33.15)

$$R^\pm_{kl} \approx \frac{A}{r} \exp\left[\pm i\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right)\right]. \tag{33.17}$$

Вблизи же начала координат она имеет вид

$$R^\pm_{kl} \approx A \frac{(2l-1)!!}{k^l} r^{-l-1}. \tag{33.18}$$

[1]) Знак !! означает произведение всех чисел одинаковой четности до данного включительно.

Нормируем эти функции так, чтобы они соответствовали испусканию (или поглощению) в единицу времени одной частицы. Для этого заметим, что на больших расстояниях сферическая волна в каждом небольшом участке может рассматриваться как плоская и плотность потока в ней равна $j = v\psi\psi^*$, где $v = k\hbar/m$ — скорость частиц. Нормировка определяется условием $\oint j\,df = 1$, где интегрирование производится по сферической поверхности большого радиуса r, т. е. $\int jr^2\,do = 1$, где do — элемент телесного угла. Оставляя нормировку угловых функций прежней, мы должны, следовательно, положить коэффициент A в радиальной функции равным

$$A = \frac{1}{\sqrt{v}} = \sqrt{\frac{m}{k\hbar}}. \tag{33.19}$$

Асимптотическое выражение, аналогичное (33.12), имеет место не только для радиальной части волновой функции свободного движения, но и при движении (с положительной энергией) в любом поле, достаточно быстро убывающем с расстоянием[1]). На больших расстояниях можно пренебречь в уравнении Шредингера как полем, так и центробежной энергией, и остается приближенное уравнение

$$\frac{1}{r}\frac{d^2(rR_{kl})}{dr^2} + k^2R_{kl} = 0.$$

Общее решение этого уравнения

$$R_{kl} \approx 2\frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{r}, \tag{33.20}$$

где δ — постоянная (*фазовый сдвиг*), а общий множитель выбран в соответствии с нормировкой волновой функции «по шкале $k/2\pi$»[2]). Постоянная фаза δ_l определяется граничным условием (конечность R_{kl} при $r \to 0$), при котором должно решаться точное уравнение Шредингера, и не может быть вычислена в общем виде. Фазы δ_l являются, разумеется, функциями как от l, так и от k и представляют собой существенную характеристику собственных функций непрерывного спектра.

Задачи

1. Определить уровни энергии для движения частицы с моментом $l = 0$ в сферической прямоугольной потенциальной яме: $U(r) = -U_0$ при $r < a$, $U(r) = 0$ при $r > a$.

[1]) Как будет показано в § 124, поле должно убывать быстрее, чем $1/r$.

[2]) Член $-l\pi/2$ в аргументе синуса прибавлен для того, чтобы в отсутствие поля $\delta_l = 0$. Поскольку общий знак волновой функции несуществен, фазы δ_l определены с точностью до πn (а не $2\pi n$); поэтому их значения всегда могут быть приведены к интервалу между 0 и π.

Р е ш е н и е. При $l = 0$ волновые функции зависят только от r. Внутри ямы уравнение Шредингера имеет вид

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi) + k^2\psi = 0, \quad k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - |E|)}.$$

Решение, конечное при $r = 0$,

$$\psi = A(\sin kr)/r.$$

При $r > a$ имеем уравнение

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi) - \varkappa^2\psi = 0, \quad \varkappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m|E|}.$$

Решение, обращающееся в нуль на бесконечности,

$$\psi = A' e^{-\varkappa r}/r.$$

Условие непрерывности логарифмической производной от $r\psi$ при $r{=}a$ дает

$$k \operatorname{ctg} ka = -\varkappa = -\sqrt{2mU_0/\hbar^2 - k^2}, \tag{1}$$

или

$$\sin ka = \pm\sqrt{\hbar^2/(2ma^2U_0)}\,ka. \tag{2}$$

Этим уравнением определяются, неявным образом, искомые уровни энергии (должны быть взяты те корни уравнения, для которых $\operatorname{ctg} ka < 0$, как это следует из (1)). Первый из этих уровней (уровни с $l = 0$) является в то же время самым глубоким из всех вообще уровней энергии, т. е. соответствует нормальному состоянию частицы.

При слишком малой глубине U_0 потенциальной ямы уровни отрицательной энергии вообще отсутствуют, частица не может «удержаться» ямой. Это легко видеть из уравнения (2) с помощью следующего графического построения. Корни уравнения вида $\pm\sin x = \alpha x$ изображаются точками пересечения прямой $y = \alpha x$ кривыми $y = \pm\sin x$, причем мы должны рассматривать только те точки пересечения, в которых $\operatorname{ctg} x < 0$; соответствующие участки кривых $y = \pm\sin x$ изображены на рис. 9 сплошной линией. Мы видим, что при слишком больших α (малых U_0) таких точек пересечения вообще нет. Первая такая точка появляется, когда прямая $y = \alpha x$ занимает показанное на рис. 9 положение, т. е. при $\alpha{=}2/\pi$, и находится при $x{=}\pi/2$. Полагая $\alpha{=}\hbar/\sqrt{2ma^2U_0}$, $x{=}ka$, получаем отсюда для минимальной глубины ямы, при которой появляется первый отрицательный уровень,

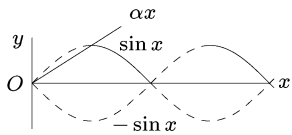


Рис. 9

$$U_{0\,\min} = \pi^2\hbar^2/(8ma^2). \tag{3}$$

Эта величина тем больше, чем меньше радиус ямы a. Положение первого уровня E_1 в момент его появления определяется из $ka = \pi/2$ и равно $E_1 = 0$, как и естественно было ожидать. По мере дальнейшего увеличения глубины ямы нормальный уровень E_1 тоже понижается. При малой разности $\Delta = U_0/U_{0\,\min} - 1$ это понижение происходит по закону

$$-E_1 = (\pi^2/16)U_{0\,\min}\Delta^2. \tag{4}$$

2. Определить порядок расположения уровней энергии с различными значениями момента l в очень глубокой ($U_0 \gg \hbar^2/ma^2$) сферической потенциальной яме (*W. Elsasser*, 1933).

Р е ш е н и е. Условие на границе ямы требует, при $U_0 \to \infty$, обращения ψ в нуль (см. § 22). Написав радиальную волновую функцию внутри ямы в виде (33.10), получим уравнение

$$J_{l+1/2}(ka) = 0,$$

корни которого определяют положение уровней над дном ямы ($U_0 - |E| = \hbar^2 k^2/2m$) при различных значениях l. Порядок их расположения, начиная от основного состояния, оказывается следующим:

$$1s,\ 1p,\ 1d,\ 2s,\ 1f,\ 2p,\ 1g,\ 2d,\ 1h,\ 3s,\ 2f, \ldots$$

Цифра перед буквой нумерует в порядке возрастающей последовательности уровни с одинаковым l [1]).

3. Определить последовательность, в которой появляются уровни с различными l по мере возрастания глубины ямы U_0.

Р е ш е н и е. В момент своего первого появления новый уровень имеет энергию $E = 0$. Соответствующая волновая функция в области вне ямы, обращающаяся в нуль при $r \to \infty$, есть $R_l = \text{const} \cdot r^{-(l+1)}$ (решение уравнения (33.3) с $k = 0$). Из непрерывности R_l и R_l' на границе ямы следует, в частности, непрерывность производной $(r^{l+1}R_l)'$, откуда в данном случае получается следующее условие для волновой функции внутри ямы:

$$(r^{l+1}R_l)' = 0 \quad \text{при} \quad r = a.$$

Оно эквивалентно [2]) условию обращения в нуль функции R_{l-1}, и, ввиду (33.10), получаем уравнение

$$J_{l-1/2}\left(\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mU_0}\right) = 0;$$

при $l = 0$ функцию $J_{l-1/2}$ надо заменить на cos. Отсюда получается следующая последовательность появления новых уровней при увеличении U_0:

$$1s,\ 1p,\ 1d,\ 2s,\ 1f,\ 2p,\ 1g,\ 2d,\ 3s,\ 1h,\ 2f, \ldots$$

Отметим, что отличия от порядка расположения уровней в глубокой яме появляются лишь для сравнительно высоких уровней.

4. Определить уровни энергии пространственного осциллятора (частица в поле $U = (1/2)m\omega^2 r^2$), кратности их вырождения и возможные значения орбитального момента в соответствующих стационарных состояниях.

Р е ш е н и е. Уравнение Шредингера для частицы в поле $U = (1/2)m\omega^2 \times (x^2 + y^2 + z^2)$ допускает разделение переменных, приводящее к трем уравнениям типа линейного осциллятора. Поэтому уровни энергии

$$E = \hbar\omega(n_1 + n_2 + n_3 + 3/2) \equiv \hbar\omega(n + 3/2).$$

---

[1]) Такое обозначение принято для уровней частиц в ядре (§ 118).

[2]) Согласно (33.7),(33.8) имеем $(r^{-l}R_l)' \sim r^{-l}R_{l+1}$. Поскольку уравнение (33.3) не меняется при замене l на $-l-1$, имеем также

$$(r^{l+1}R_{-l-1})' \sim r^{l+1}R_{-l}.$$

Наконец, поскольку функции R_{-l} и R_{l-1} удовлетворяют одному и тому же уравнению, получаем окончательно

$$(r^{l+1}R_l)' \sim r^{l+1}R_{l-1},$$

что и использовано в тексте.

Кратность вырождения n-го уровня равна числу способов, которыми n может быть представлено в виде суммы трех целых неотрицательных чисел [1]); оно равно

$$\frac{(n+1)(n+2)}{2}.$$

Волновые функции стационарных состояний

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha^2 r^2}{2}\right) H_{n_1}(\alpha x) H_{n_2}(\alpha y) H_{n_3}(\alpha z), \tag{5}$$

где $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$ (m — масса частицы). При изменении знака координаты полином H_n умножается на $(-1)^n$. Поэтому четность функции (5) есть $(-1)^{n_1+n_2+n_3} = (-1)^n$. Составляя линейные комбинации этих функций с заданной суммой $n_1 + n_2 + n_3 = n$, можно образовать функции

$$\psi_{nlm} = \text{const} \cdot r^l \exp\left(-\frac{\alpha^2 r^2}{2}\right) Y_{lm}(\theta, \varphi) F\left(-\frac{n-l}{2}, l+\frac{3}{2}, \alpha^2 r^2\right), \tag{6}$$

где F — вырожденная гипергеометрическая функция, $|m| = 0, 1, \ldots, l$, а l пробегает значения $0, 2, \ldots, n$ для четных n и $1, 3, \ldots, n$ — для нечетных n, последнее очевидно из сопоставления четности $(-1)^n$ функций (5) и четности $(-1)^l$ функций (6), которые должны быть одинаковыми. Этим определяются возможные значения орбитального момента, соответствующие рассматриваемым уровням энергии.

Последовательность уровней пространственного осциллятора (в тех же обозначениях, что и в задачах 2, 3), следовательно, такова:

$$(1s),\ (1p),\ (1d, 2s),\ (1f, 2p),\ (1g, 2d, 3s), \ldots,$$

где в скобки заключены взаимно вырожденные состояния [2]).

§ 34. Разложение плоской волны

Рассмотрим свободную частицу, движущуюся с определенным импульсом $p = k\hbar$ в положительном направлении оси z. Волновая функция такой частицы имеет вид

$$\psi = \text{const} \cdot e^{ikz}.$$

Разложим эту функцию по волновым функциям ψ_{klm} свободного движения с определенными моментами. Поскольку в рассматриваемом состоянии энергия имеет определенное значение $E = k^2\hbar^2/2m$, то ясно, что в искомое разложение войдут только функции с тем же k. Далее, поскольку функция e^{ikz} обладает аксиальной симметрией вокруг оси z, то в ее разложение могут

[1]) Другими словами, это есть число способов, которыми n одинаковых шаров могут быть разложены по трем ящикам.

[2]) Обратим внимание на взаимное вырождение уровней с различными моментами l; см. по этому поводу примеч. на с. 164.

войти только функции, не зависящие от угла φ, т. е. функции с $m = 0$. Таким образом, должно быть:

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \psi_{kl0} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l R_{kl} Y_{l0},$$

где a_l — постоянные. Подставив выражения (28.8) и (33.9) для функций Y_{l0} и R_{kl}, получим

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\cos\theta) \left(\frac{r}{k}\right)^l \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l \frac{\sin kr}{kr} \quad (z = r\cos\theta),$$

где C_l — другие постоянные. Эти постоянные удобно определить, сравнив коэффициенты при $(r\cos\theta)^n$ в разложениях обеих частей равенства по степеням r. В правой части равенства такой член имеется только в n-м слагаемом; при $l > n$ разложение радиальной функции начинается с более высоких степеней r, а при $n > l$ полином $P_l(\cos\theta)$ содержит более низкие степени $\cos\theta$. Член с $\cos^l\theta$ в $P_l(\cos\theta)$ имеет коэффициент $(2l)!/2^l(l!)^2$ (см. формулу (с.1)). Пользуясь также формулой (33.13), найдем интересующий нас член разложения правой части равенства

$$(-1)^l C_l \frac{(2l)!(kr\cos\theta)^l}{2^l(l!)^2 1\cdot 3\ldots(2l+1)}.$$

В левой части равенств соответствующий (в разложении $\exp(ikr\cos\theta)$) член есть

$$\frac{(ikr\cos\theta)^l}{l!}.$$

Приравнивая обе величины, найдем $C_l = (-i)^l(2l+1)$. Таким образом, окончательно получаем искомое разложение

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (-i)^l (2l+1) P_l(\cos\theta) \left(\frac{r}{k}\right)^l \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l \frac{\sin kr}{kr}. \tag{34.1}$$

На больших расстояниях оно принимает асимптотическую форму

$$e^{ikz} \approx \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos\theta) \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right). \tag{34.2}$$

В (34.1) ось z выбрана в направлении волнового вектора плоской волны $\mathbf{k}$. Это разложение можно записать и в более

общем виде, не предполагающем определенного выбора координатных осей. Для этого надо воспользоваться теоремой сложения шаровых функций (см. (с.11)), выразив с ее помощью полиномы $P_l(\cos\theta)$ через шаровые функции от направлений $\mathbf{k}$ и $\mathbf{r}$ (угол между которыми и есть θ):

$$e^{i\mathbf{kr}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} i^l j_l(kr) Y^*_{lm}\Big(\frac{\mathbf{k}}{k}\Big) Y_{lm}\Big(\frac{\mathbf{r}}{r}\Big). \tag{34.3}$$

Функции $j_l(kr)$ (определенные согласно (33.11)) зависят только от произведения kr, и тем самым ясно видна симметрия формулы по отношению к векторам $\mathbf{k}$ и $\mathbf{r}$ (у которой из двух шаровых функций стоит знак комплексного сопряжения — безразлично).

Нормируем волновую функцию e^{ikz} на равную единице плотность потока вероятности, т. е. так чтобы она соответствовала потоку частиц (параллельному оси z), через единицу площади сечения которого в единицу времени проходит одна частица. Такая функция есть

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{ikz} = \sqrt{\frac{m}{k\hbar}} e^{ikz} \tag{34.4}$$

(v — скорость частиц; см. (19.7)). Умножая обе части равенства (34.1) на $\sqrt{m/k\hbar}$ и вводя в правой его части нормированные функции $\psi^{\pm}_{klm} = R^{\pm}_{kl}(r) Y_{lm}(\theta,\varphi)$, получим

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{\pi(2l+1)}\, \frac{1}{ik} (\psi^+_{kl0} - \psi^-_{kl0}).$$

Квадрат модуля коэффициента при ψ^-_{kl0} (или ψ^+_{kl0}) в этом разложении определяет, согласно общим правилам, вероятность того, что частица в падающем на центр (или расходящемся из центра) потоке будет обладать моментом l (относительно начала координат). Поскольку волновая функция $e^{ikz}/\sqrt{v}$ соответствует потоку частиц с равной единице плотностью, то эта «вероятность» обладает размерностью квадрата длины; она может быть наглядно истолкована как величина «прицельной площади» (в плоскости xy), на которую должна попасть падающая частица, в случае если ее момент равен l. Обозначая эту величину через σ_l, имеем

$$\sigma_l = \frac{\pi}{k^2}(2l+1). \tag{34.5}$$

При больших значениях l сумма прицельных площадей по интервалу Δl значений l (такому, что $1 \ll \Delta l \ll l$) равна

$$\sum_{\Delta l} \sigma_l \approx \frac{\pi}{k^2} \cdot 2l\Delta l = 2\pi \frac{l\hbar^2}{p^2} \Delta l.$$

При подстановке классического выражения для момента $\hbar l = \rho p$ (где ρ — так называемое прицельное расстояние) это выражение переходит в

$$2\pi\rho\Delta\rho,$$

что совпадает с классическим выражением. Это обстоятельство не случайно: мы увидим в дальнейшем, что при больших значениях l движение квазиклассично (§ 49).

З а д а ч а

Разложить плоскую волну по волновым функциям состояний с определенными значениями проекции m момента на ось y и проекцией p_y импульса на ту же ось.

Р е ш е н и е. Введем цилиндрическую систему координат y, ρ, φ с осью вдоль оси y. Волновые функции указанных состояний будут иметь вид $Q_m(\rho)e^{im\varphi}e^{ip_y y/\hbar}$. Если отсчитывать угол φ от оси z, разложение можно записать в виде

$$e^{ikz} = e^{ik\rho\cos\varphi} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} Q_m(\rho)e^{im\varphi}$$

(в данном случае $p_y = 0$), откуда

$$Q_m(\rho) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \exp[i(k\rho\cos\varphi - m\varphi)]d\varphi = i^m J_m(k\rho),$$

где $J_m(x)$ — функция Бесселя. При $k\rho \gg 1$ для Q_m справедливо асимптотическое выражение:

$$Q_m(\rho) \approx i^m \sqrt{\frac{2}{\pi k\rho}} \sin\left[k\rho - \frac{\pi}{2}\left(m - \frac{1}{2}\right)\right].$$

§ 35. Падение частицы на центр

Для выяснения некоторых особенностей квантовомеханического движения полезно изучить случай, не имеющий, правда, непосредственного физического смысла, — движение частицы в поле с потенциальной энергией, обращающейся в некоторой точке (начале координат) в бесконечность по закону $U(r) \approx -\beta/r^2$ ($\beta > 0$); вид поля вдали от начала координат нас не будет интересовать. Мы видели в § 18, что этот случай — как раз промежуточный между теми, когда имеются обычные стационарные

состояния, и случаями, когда происходит «падение» частицы в начало координат.

Вблизи начала координат уравнение Шредингера в рассматриваемом случае будет следующим:

$$R'' + \frac{2}{r}R' + \frac{\gamma}{r^2}R = 0 \tag{35.1}$$

($R(r)$ — радиальная часть волновой функции), где введена постоянная

$$\gamma = \frac{2m\beta}{\hbar^2} - l(l+1) \tag{35.2}$$

и опущены все члены более низкого порядка по $1/r$; значение энергии E предполагается конечным, и потому соответствующий член в уравнении тоже опущен.

Ищем R в виде $R \sim r^s$; тогда получаем для s квадратное уравнение

$$s(s+1) + \gamma = 0$$

с двумя корнями

$$s_1 = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \gamma}, \quad s_2 = -\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \gamma}. \tag{35.3}$$

Для дальнейшего исследования удобно поступить следующим образом. Выделим вокруг начала координат малую область радиуса r_0 и заменим функцию $-\gamma/r^2$ в этой области постоянной величиной $-\gamma/r_0^2$. Определив волновые функции в таком «обрезанном» поле, мы затем посмотрим, что получается при переходе к пределу $r_0 \to 0$.

Предположим сначала, что $\gamma < 1/4$. Тогда s_1 и s_2 — вещественные отрицательные числа, причем $s_1 > s_2$. При $r > r_0$ общее решение уравнения Шредингера имеет вид (речь идет везде о малых r)

$$R = Ar^{s_1} + Br^{s_2} \tag{35.4}$$

(A, B — постоянные). При $r < r_0$ решение уравнения

$$R'' + \frac{2}{r}R' + \frac{\gamma}{r_0^2}R = 0,$$

конечное в начале координат, имеет вид

$$R = C\frac{\sin kr}{r}, \quad k = \frac{\sqrt{\gamma}}{r_0}. \tag{35.5}$$

При $r = r_0$ функция R и ее производная R' должны быть непрерывными функциями. Удобно написать одно из условий в виде

условия непрерывности логарифмической производной от rR. Это приводит к уравнению

$$\frac{A(s_1+1)r_0^{s_1}+B(s_2+1)r_0^{s_2}}{Ar_0^{s_1+1}+Br_0^{s_2+1}}=k\operatorname{ctg}kr_0$$

или

$$\frac{A(s_1+1)r_0^{s_1}+B(s_2+1)r_0^{s_2}}{Ar_0^{s_1}+Br_0^{s_2}}=\sqrt{\gamma}\operatorname{ctg}\sqrt{\gamma}.$$

Решенное относительно отношения B/A, это уравнение дает выражение вида

$$\frac{B}{A}=\text{const}\cdot r_0^{s_1-s_2}. \tag{35.6}$$

Переходя теперь к пределу $r_0\to 0$, находим, что $B/A\to 0$ (напоминаем, что $s_1>s_2$). Таким образом, из двух расходящихся в начале координат решений уравнения Шредингера (35.1) должно быть выбрано то, которое обращается в бесконечность менее быстро:

$$R=A\frac{1}{r^{|s_1|}}. \tag{35.7}$$

Пусть теперь $\gamma>1/4$. Тогда s_1 и s_2 комплексны:

$$s_1=-\frac{1}{2}+i\sqrt{\gamma-\frac{1}{4}},\quad s_2=s_1^*.$$

Повторяя предыдущие рассуждения, снова придем к равенству (35.6), которое при подстановке значений s_1 и s_2 дает

$$\frac{B}{A}=\text{const}\cdot r_0^{i\sqrt{4\gamma-1}}. \tag{35.8}$$

При $r_0\to 0$ это выражение не стремится ни к какому определенному пределу, так что прямой переход к пределу $r_0\to 0$ невозможен. С учетом (35.8) общий вид вещественного решения может быть написан следующим образом:

$$R=\text{const}\cdot\frac{1}{\sqrt{r}}\cos\Big(\sqrt{\gamma-\frac{1}{4}}\ln\frac{r}{r_0}+\text{const}\Big). \tag{35.9}$$

Эта функция обладает нулями, число которых неограниченно растет с уменьшением r_0. Поскольку, с одной стороны, выражение (35.9) справедливо для волновой функции (при достаточно малых r) при любом конечном значении энергии E частицы, а, с другой стороны, волновая функция нормального состояния совсем не должна иметь нулей, то мы приходим к выводу, что

«нормальное состояние» частицы в рассматриваемом поле соответствует энергии $E = -\infty$. Но во всяком состоянии дискретного спектра частица находится, в основном, в области пространства, в которой $E > U$. Поэтому при $E \to -\infty$ частица находится в бесконечно малой области вокруг начала координат, т. е. происходит «падение» частицы на центр.

«Критическое» поле $U_{\text{кр}}$, при котором становится возможным падение частицы на центр, соответствует значению $\gamma{=}1/4$. Наименьшее значение коэффициента при $-1/r^2$ получается, когда $l = 0$, т. е.

$$U_{\text{кр}} = -\frac{\hbar^2}{8mr^2}\,. \tag{35.10}$$

Из формулы (35.3) (для s_1) видно, что допускаемое решение уравнения Шредингера (вблизи точки, где $U \sim 1/r^2$) расходится при $r \to 0$ не быстрее чем $1/\sqrt{r}$. Если поле обращается при $r \to 0$ в бесконечность медленнее чем $1/r^2$, то в уравнении Шредингера в области вблизи начала координат можно вовсе пренебречь $U(r)$ по сравнению с остальными членами, и мы получим те же решения, что и для свободного движения, т. е. $\psi \sim r^l$ (см § 33). Наконец, если поле обращается в бесконечность быстрее чем $1/r^2$ (как $-1/r^s$ с $s > 2$), то волновая функция вблизи начала координат пропорциональна $r^{s/4-1}$ (см. задачу к § 49). Во всех этих случаях произведение $r\psi$ обращается при $r = 0$ в нуль.

Далее, исследуем свойства решений уравнения Шредингера в поле, спадающем на больших расстояниях по закону $U \approx -\beta/r^2$ при произвольном его виде на малых расстояниях. Предположим сначала, что $\gamma < 1/4$. Легко видеть, что в этом случае может существовать лишь конечное число отрицательных уровней энергии[1]). Действительно, при энергии $E = 0$ уравнение Шредингера на больших расстояниях имеет вид (35.1) с общим решением (35.4). Но функция (35.4) не имеет (при $r \neq 0$) нулей; поэтому все нули искомой радиальной волновой функции лежат на конечных расстояниях от начала координат и их число, во всяком случае, конечно. Другими словами, порядковый номер уровня $E = 0$, замыкающего дискретный спектр, конечен.

Если же $\gamma > 1/4$, то дискретный спектр содержит бесконечное число отрицательных уровней энергии. Действительно, волновая функция состояния с $E = 0$ имеет на больших расстояниях вид (35.9) с бесконечным числом нулей, так что ее порядковый номер во всяком случае бесконечен.

[1]) Предполагается, что при малых r поле таково, что падения частицы не происходит.

Наконец, пусть поле $U = -\beta/r^2$ во всем пространстве. Тогда при $\gamma > 1/4$ происходит падение частицы. Если же $\gamma < 1/4$, то отрицательные уровни энергии отсутствуют вовсе. Действительно, волновая функция состояния с $E = 0$ будет во всем пространстве вида (35.7); она не имеет вовсе нулей на конечных расстояниях, т. е. соответствует наиболее низкому (при данном l) уровню энергии.

§ 36. Движение в кулоновом поле (сферические координаты)

Очень важным случаем движения в центрально-симметричном поле является движение в *кулоновом поле*

$$U = \pm\frac{\alpha}{r}$$

(α — положительная постоянная). Мы будем рассматривать сначала кулоново притяжение, соответственно чему будем писать $U = -\alpha/r$. Из общих соображений заранее очевидно, что спектр отрицательных собственных значений энергии будет дискретным (с бесконечным числом уровней), а спектр положительных энергий — непрерывным.

Уравнение (32.8) для радиальных функций имеет вид

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}R + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{\alpha}{r}\right)R = 0. \qquad (36.1)$$

Если речь идет об относительном движении двух притягивающихся частиц, то под m надо подразумевать их приведенную массу.

В вычислениях, связанных с кулоновым полем, удобно пользоваться вместо обычных особыми единицами для измерения всех величин, которые мы будем называть *кулоновыми единицами*. Именно, в качестве единиц измерения массы, длины и времени выберем соответственно

$$m, \quad \frac{\hbar^2}{m\alpha}, \quad \frac{\hbar^3}{m\alpha^2}.$$

Все остальные единицы выводятся отсюда; так, единицей энергии будет $m\alpha^2/\hbar^2$. Ниже в этом и следующем параграфах мы везде (где это не оговорено особо) пользуемся этими единицами [1]).

[1]) Если $m = 9{,}11 \cdot 10^{-28}$ г есть масса электрона, а $\alpha = e^2$ (e — заряд электрона), то кулоновы единицы совпадают с так называемыми *атомными*

Уравнение (36.1) в новых единицах принимает вид

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}R + 2\Big(E + \frac{1}{r}\Big)R = 0. \tag{36.2}$$

Дискретный спектр. Введем вместо параметра E и переменной r новые величины:

$$n = \frac{1}{\sqrt{-2E}}, \quad \rho = \frac{2r}{n}. \tag{36.3}$$

При отрицательных энергиях n есть вещественное положительное число. Уравнение (36.2) после подстановки новых величин (36.3) приобретет вид

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' + \Big[-\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\Big]R = 0 \tag{36.4}$$

(штрихи означают дифференцирование по ρ).

При малых ρ решение, удовлетворяющее необходимым условиям конечности, пропорционально ρ^l (см. (32.15)). Для выяснения асимптотического поведения R при больших ρ опускаем в (36.4) члены с $1/\rho$ и $1/\rho^2$ и получаем уравнение

$$R'' = R/4,$$

откуда $R = e^{\pm\rho/2}$. Интересующее нас исчезающее на бесконечности решение, следовательно, при больших ρ ведет себя, как $e^{-\rho/2}$.

Ввиду этого естественно сделать подстановку

$$R = \rho^l e^{-\rho/2}\omega(\rho), \tag{36.5}$$

после чего уравнение (36.4) принимает вид

$$\rho\omega'' + (2l + 2 - \rho)\omega' + (n - l - 1)\omega = 0. \tag{36.6}$$

Решение этого уравнения должно расходиться на бесконечности не быстрее конечной степени ρ, а при $\rho = 0$ должно быть

единицами. Атомная единица длины

$$\hbar^2/me^2 = 0{,}529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

(так называемый *боровский радиус*). Атомная единица энергии равна

$$me^4/\hbar^2 = 4{,}36 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 27{,}21 \text{ эВ}$$

(половину этой величины называют *ридбергом*, Ry). Атомная единица заряда есть $e = 4{,}80 \cdot 10^{-10}$ эл.-стат. единиц. Переход в формулах к атомным единицам производится, формально, положив $e = 1$, $m = 1$, $\hbar = 1$. При $\alpha = Ze^2$ кулоновы единицы отличаются от атомных.

конечным. Удовлетворяющее последнему условию решение есть вырожденная гипергеометрическая функция

$$\omega = F(-n + l + 1, 2l + 2, \rho) \tag{36.7}$$

(см. § d математических дополнений)[1]). Решение, удовлетворяющее условию на бесконечности, получится лишь при целых отрицательных (или равном нулю) значениях $(-n + l + 1)$, когда функция (36.7) сводится к полиному степени $(n-l-1)$. В противном случае она расходится на бесконечности, как e^{ρ} (см. (d.14)).

Таким образом, мы приходим к выводу, что число n должно быть целым положительным, причем при данном l должно быть

$$n \geqslant l + 1. \tag{36.8}$$

Вспоминая определение (36.3) параметра n, находим

$$E = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, \ldots \tag{36.9}$$

Этим решается задача об определении уровней энергии дискретного спектра в кулоновом поле. Мы видим, что имеется бесконечное множество уровней между нормальным уровнем $E_1 = -1/2$ и нулем. Интервалы между каждыми двумя последовательными уровнями уменьшаются с увеличением n; уровни сгущаются по мере приближения к значению $E = 0$, при котором дискретный спектр смыкается с непрерывным. В обычных единицах формула (36.9) имеет следующий вид[2]):

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2 n^2}. \tag{36.10}$$

Целое число n называется *главным квантовым числом*. Радиальное же квантовое число, определенное в § 32, равно

$$n_r = n - l - 1.$$

При заданном значении главного квантового числа число l может принимать значения

$$l = 0, 1, \ldots, n - 1, \tag{36.11}$$

всего n различных значений. В выражение (36.9) для энергии входит только число n. Поэтому все состояния с различными l,

[1]) Второе решение уравнения (36.6) расходится при $\rho \to 0$, как ρ^{-2l-1}.

[2]) Формула (36.10) была получена впервые *Н. Бором* в 1913 г. до создания квантовой механики. В квантовой механике она была выведена *В. Паули* в 1926 г. матричным методом, а через несколько месяцев — *Шредингером* с помощью волнового уравнения.

но одинаковыми n обладают одинаковой энергией. Таким образом, каждое собственное значение оказывается вырожденным не только по магнитному квантовому числу m (как при всяком движении в центрально-симметричном поле), но и по числу l. Это последнее вырождение (о нем говорят, как о *случайном* или *кулоновом*) специфично именно для кулонова поля. Каждому данному значению l соответствует $2l+1$ различных значений m, поэтому кратность вырождения n-го уровня энергии равна

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2. \tag{36.12}$$

Волновые функции стационарных состояний определяются формулами (36.5), (36.7). Вырожденная гипергеометрическая функция с целыми значениями обоих параметров совпадает, с точностью до множителя, с так называемыми *обобщенными полиномами Лагерра* (см. § d математических дополнений). Поэтому

$$R_{nl}=\text{const}\cdot\rho^l e^{-\rho/2}L_{n+1}^{2l+1}(\rho).$$

Радиальные функции должны быть нормированы условием

$$\int\limits_0^\infty R_{nl}^2 r^2 dr=1.$$

Их окончательный вид следующий [1]):

$$R_{nl}=-\frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}e^{-r/n}\left(\frac{2r}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right)=$$
$$=\frac{2}{n^{l+2}(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}(2r)^l e^{-r/n}F\left(-n+l+1,\,2l+2,\,\frac{2r}{n}\right) \tag{36.13}$$

[1]) Приведем в явном виде несколько первых функций R_{nl}:

$$R_{10}=2e^{-r},\quad R_{20}=\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-r/2}\left(1-\frac{r}{2}\right),\quad R_{21}=\frac{1}{2\sqrt{6}}e^{-r/2}r,$$
$$R_{30}=\frac{2}{3\sqrt{3}}e^{-r/3}\left(1-\frac{2}{3}r+\frac{2}{27}r^2\right),$$
$$R_{31}=\frac{8}{27\sqrt{6}}e^{-r/3}r\left(1-\frac{r}{6}\right),\quad R_{32}=\frac{4}{81\sqrt{30}}e^{-r/3}r^2.$$

(вычисление нормировочного интеграла см. § f, интеграл (f.6) [1]). Вблизи начала координат R_{nl} имеет вид

$$R_{nl} \approx r^l \frac{2^{l+1}}{n^{2+l}(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+1)!}{(n-l-1)!}}. \tag{36.14}$$

На больших расстояниях

$$R_{nl} \approx (-1)^{n-l-1}\frac{2^n}{n^{n+1}\sqrt{(n+l)!(n-l-1)!}} r^{n-1}e^{-r/n}. \tag{36.15}$$

Волновая функция R_{10} нормального состояния затухает экспоненциально на расстояниях порядка $r \sim 1$, т. е. в обычных единицах, $r \sim \hbar^2/m\alpha$.

Средние значения различных степеней r вычисляются по формуле

$$\overline{r^k} = \int_0^\infty r^{k+2} R_{nl}^2\, dr.$$

Общая формула для $\overline{r^k}$ может быть получена с помощью формулы (f.7). Приведем здесь несколько первых величин $\overline{r^k}$ (с положительными и отрицательными k):

$$\begin{gathered}\overline{r} = \frac{1}{2}[3n^2 - l(l+1)], \quad \overline{r^2} = \frac{n^2}{2}[5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \\ \overline{r^{-1}} = \frac{1}{n^2}, \quad \overline{r^{-2}} = \frac{1}{n^3(l+1/2)}.\end{gathered} \tag{36.16}$$

Непрерывный спектр. Спектр положительных собственных значений энергии непрерывен и простирается от нуля до бесконечности. Каждое из этих собственных значений вырождено с бесконечной кратностью; каждому значению E соответствует бесконечное множество состоянии с l, пробегающими все целые значения от 0 до ∞ (и со всеми возможными, при данных l, значениями m).

Определяемое формулами (36.3) число n и переменная ρ теперь чисто мнимы:

$$n = -\frac{i}{\sqrt{2E}} = -\frac{i}{k}, \quad \rho = 2ikr, \tag{36.17}$$

[1]) Нормировочный интеграл можно вычислить также, подставляя выражение (d.13) для полиномов Лагерра и интегрируя по частям (подобно тому как вычислен интеграл (c.8) для полиномов Лежандра).

где $k = \sqrt{2E}$ [1]). Радиальные собственные функции непрерывного спектра имеют вид

$$R_{kl} = \frac{C_{kl}}{(2l+1)!}(2kr)^l e^{-ikr} F\Big(\frac{i}{k} + l + 1, 2l + 2, 2ikr\Big), \qquad (36.18)$$

где C_{kl} — нормировочный множитель. Они могут быть представлены в виде комплексного интеграла (см. § d)

$$R_{kl} = C_{kl}(2kr)^l e^{-ikr} \cdot \frac{1}{2\pi i} \oint e^{\xi}\Big(1 - \frac{2ikr}{\xi}\Big)^{-\frac{i}{k}-l-1} \xi^{-2l-2} d\xi, \quad (36.19)$$

который берется по контуру, изображенному на рис. 10 [2]). Подстановкой $\xi = 2ikr(t + 1/2)$ этот интеграл приводится к более симметричному виду

$$R_{kl} = C_{kl} \frac{(-2kr)^{-l-1}}{2\pi} \oint e^{2ikrt}\Big(t+\frac{1}{2}\Big)^{\frac{i}{k}-l-1}\Big(t-\frac{1}{2}\Big)^{-\frac{i}{k}-l-1} dt \quad (36.20)$$

(путь интегрирования обходит в положительном направлении точки $t = \pm 1/2$). Из этого выражения непосредственно видно, что функции R_{kl} вещественны.

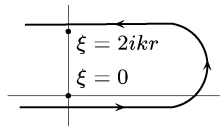


Рис. 10

Асимптотическое разложение (d.14) вырожденной гипергеометрической функции позволяет непосредственно получить такое же разложение для волновой функции R_{kl}. Два члена в (d.14) приводят в функции R_{kl} к двум комплексно сопряженным выражениям, и в результате получается

$$R_{kl} = C_{kl} \frac{e^{-\pi/2k}}{kr} \times$$
$$\times \mathrm{Re}\left\{ \frac{\exp[-i(kr - (\pi/2)(l+1) + (1/k)\ln 2kr)]}{\Gamma(l+1-i/k)} G(l+1+\frac{i}{k}, \frac{i}{k}-l, -2ikr) \right\}. \qquad (36.21)$$

Если нормировать волновые функции «по шкале $k/2\pi$» (т. е. условием (33.4)), то нормировочный коэффициент C_{kl} равен

$$C_{kl} = 2ke^{\pi/2k}\big|\Gamma(l + 1 - i/k)\big|. \qquad (36.22)$$

[1]) Можно было бы определить n и ρ комплексно сопряженными выражениями $n = i/k$, $\rho = -2ikr$; вещественные функции R_{kl} от способа определения n и ρ, конечно, не зависят.

[2]) Вместо этого контура можно воспользоваться также любой замкнутой петлей, обходящей особые точки $\xi = 0$ и $\xi = 2ikr$ в положительном направлении. При целом l функция $V(\xi) = \xi^{-n-l}(\xi - 2ikr)^{n-l}$ (см. § d) возвращается к исходному значению при обходе вдоль такого контура.

Действительно, асимптотическое выражение R_{kl} при больших r (первый член разложения (36.21)) тогда имеет вид

$$R_{kl} \approx \frac{2}{r}\sin\Big(kr + \frac{1}{k}\ln 2kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_l\Big), \qquad \delta_l = \arg\Gamma\Big(l+1-\frac{i}{k}\Big) \tag{36.23}$$

в согласии с общим видом (33.20) нормированных волновых функций непрерывного спектра в центрально-симметричном поле. Выражение (36.23) отличается от (33.20) наличием логарифмического члена в аргументе у синуса; поскольку, однако, $\ln r$ растет при увеличении r медленно по сравнению с самим r, то при вычислении нормировочного интеграла, расходящегося на бесконечности, наличие этого члена несущественно.

Модуль Г-функции, входящий в выражение (36.22) для нормировочного множителя, может быть выражен через элементарные функции. Воспользовавшись известными свойствами Г-функции

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z), \quad \Gamma(z)\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin\pi z},$$

имеем

$$\Gamma\Big(l+1+\frac{i}{k}\Big) = \Big(l+\frac{i}{k}\Big)\dots\Big(1+\frac{i}{k}\Big)\frac{i}{k}\Gamma\Big(\frac{i}{k}\Big),$$
$$\Gamma\Big(l+1-\frac{i}{k}\Big) = \Big(l-\frac{i}{k}\Big)\dots\Big(1-\frac{i}{k}\Big)\Gamma\Big(1-\frac{i}{k}\Big)$$

и далее

$$\Big|\Gamma\Big(l+1-\frac{i}{k}\Big)\Big| = \Big[\Gamma\Big(l+1-\frac{i}{k}\Big)\Gamma\Big(l+1+\frac{i}{k}\Big)\Big]^{1/2} = \sqrt{\frac{\pi}{k}}\prod_{s=1}^{l}\sqrt{s^2+\frac{1}{k^2}}\,\mathrm{sh}^{-1/2}\,\frac{\pi}{k}.$$

Таким образом,

$$C_{kl} = \Big[\frac{8\pi k}{1-e^{-2\pi/k}}\Big]^{1/2}\prod_{s=1}^{l}\sqrt{s^2+\frac{1}{k^2}} \tag{36.24}$$

(при $l=0$ произведение заменяется на 1).

Предельным переходом $k \to 0$ можно получить радиальную функцию для особого случая равной нулю энергии. При $k \to 0$

$$F\Big(\frac{i}{k}+l+1, 2l+2, 2ikr\Big) \to F\Big(\frac{i}{k}, 2l+2, 2ikr\Big) =$$
$$= 1 - \frac{2r}{(2l+1)1!} + \frac{(2r)^2}{(2l+2)(2l+3)2!} - \ldots =$$
$$= (2l+1)!(2r)^{-l-1/2} J_{2l+1}(\sqrt{8r}),$$

где J_{2l+1} — функция Бесселя. Коэффициенты C_{kl} (36.24) при $k \to 0$ сводятся к

$$C_{kl} \approx \sqrt{8\pi} k^{-l+1/2}.$$

Отсюда находим

$$\frac{R_{kl}}{\sqrt{k}}\Big|_{k\to 0} = \sqrt{\frac{4\pi}{r}}\, J_{2l+1}(\sqrt{8r}). \tag{36.25}$$

Асимптотический вид этой функции при больших r [1])

$$\frac{R_{kl}}{\sqrt{k}}\Big|_{k\to 0} = \Big(\frac{8}{r^3}\Big)^{1/4} \sin(\sqrt{8r} - l\pi - \frac{\pi}{4}). \tag{36.26}$$

Множитель $\sqrt{k}$ исчезает при переходе к нормировке «по шкале энергии», т. е. от функций R_{kl} к функции R_{El} согласно (33.5); именно функция R_{El} остается конечной в пределе $E \to 0$.

В кулоновом поле отталкивания ($U = \alpha/r$) имеется только непрерывный спектр положительных собственных значений энергии. Уравнение Шредингера в этом поле может быть формально получено из уравнения для поля притяжения изменением знака у r. Поэтому волновые функции стационарных состояний получаются непосредственно из (36.18) посредством этой же замены. Нормировочный коэффициент снова определяется по асимптотическому выражению и в результате получается

$$R_{kl} = \frac{C_{kl}}{(2l+1)!}(2kr)^l e^{ikr} F\Big(\frac{i}{k}+l+1, 2l+2, -2ikr\Big),$$
$$C_{kl} = 2ke^{-\pi/2k}\Big|\Gamma\Big(l+1+\frac{i}{k}\Big)\Big| = \Big(\frac{8\pi k}{e^{2\pi/k}-1}\Big)^{1/2} \prod_{s=1}^{l} \sqrt{s^2+\frac{1}{k^2}}\,. \tag{36.27}$$

[1]) Отметим, что эта функция соответствует квазиклассическому приближению (§ 49), примененному к движению в области $(l+1/2)^2 \ll r \ll k^{-2}$.

Асимптотическое выражение этой функции при больших r имеет вид

$$R_{kl} \approx \frac{2}{r}\sin\Big(kr - \frac{1}{k}\ln 2kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\Big), \qquad \delta_l = \arg\Gamma\Big(l+1+\frac{i}{k}\Big). \tag{36.28}$$

Природа кулонова вырождения. При классическом движении частицы в кулоновом поле имеет место специфический для этого поля закон сохранения; в случае поля притяжения

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{r}}{r} - [\mathbf{pl}] = \text{const} \tag{36.29}$$

(см. I, § 15). В квантовой механике этой величине отвечает оператор

$$\widehat{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{r}}{r} - \frac{1}{2}([\widehat{\mathbf{p}}\widehat{\mathbf{l}}] - [\widehat{\mathbf{l}}\widehat{\mathbf{p}}]), \tag{36.30}$$

коммутативный, как легко проверить, с гамильтонианом $\widehat{H}{=}\widehat{\mathbf{p}}^2/2 - 1/r$.

Прямое вычисление приводит к следующим правилам коммутации для операторов $\widehat{A}_i$ друг с другом и с операторами момента:

$$\{\widehat{l}_i, \widehat{A}_k\} = ie_{ikl}\widehat{A}_l, \quad \{\widehat{A}_i, \widehat{A}_k\} = -2i\widehat{H}e_{ikl}\widehat{l}_l. \tag{36.31}$$

Некоммутативность операторов $\widehat{A}_i$ друг с другом означает, что величины A_x, A_y, A_z не могут иметь в квантовой механике одновременно определенных значений. Каждый из этих операторов, скажем $\widehat{A}_z$, коммутативен с такой же компонентой момента $\widehat{l}_z$, но некоммутативен с оператором квадрата момента $\widehat{\mathbf{l}}^2$. Наличие новой сохраняющейся величины, не измеримой одновременно с другими сохраняющимися величинами, приводит (§ 10) к дополнительному вырождению уровней, — это и есть специфическое для кулонова поля «случайное» вырождение дискретных уровней энергии.

Происхождение этого вырождения можно сформулировать также и в терминах той повышенной симметрии (по сравнению с симметрией по отношению к пространственным вращениям), которой обладает кулонова задача в квантовой механике (*В. А. Фок*, 1935).

Для этого замечаем, что для состояний дискретного спектра с фиксированной отрицательной энергией можно заменить $\widehat{H}$ в правой части последнего соотношения (36.31) на E и ввести вместо $\widehat{A}_i$ операторы $\widehat{u}_i = \widehat{A}_i/\sqrt{-2E}$. Для них правила коммутации

принимают вид

$$\{\widehat{l}_i, \widehat{u}_k\} = ie_{ikl}\widehat{u}_l, \quad \{\widehat{u}_l, \widehat{u}_k\} = ie_{ikl}\widehat{l}_l. \tag{36.32}$$

Вместе с правилом $\{\widehat{l}_i, \widehat{l}_k\} = ie_{ikl}\widehat{l}_l$ эти соотношения формально совпадают с правилами коммутации операторов бесконечно малых поворотов в четырехмерном евклидовом пространстве [1]). Это и есть симметрия кулоновой задачи в квантовой механике [2]).

Из соотношений коммутации (36.32) можно снова получить выражение для уровней энергии в кулоновом поле [3]). Перепишем их, введя вместо $\widehat{\mathbf{l}}$ и $\widehat{\mathbf{u}}$ операторы

$$\widehat{\mathbf{j}}_1 = \frac{1}{2}(\widehat{\mathbf{l}} + \widehat{\mathbf{u}}), \quad \widehat{\mathbf{j}}_2 = \frac{1}{2}(\widehat{\mathbf{l}} - \widehat{\mathbf{u}}). \tag{36.33}$$

Для них имеем

$$\{\widehat{j}_{1i}, \widehat{j}_{1k}\} = ie_{ikl}\widehat{j}_{1l}, \quad \{\widehat{j}_{2i}, \widehat{j}_{2k}\} = ie_{ikl}\widehat{j}_{2l}, \quad \{\widehat{j}_{1i}, \widehat{j}_{2k}\} = 0. \tag{36.34}$$

Эти правила формально совпадают с правилами коммутации двух независимых векторов трехмерного момента импульса. Поэтому собственные значения каждого из квадратов $\mathbf{j}_1^2$ и $\mathbf{j}_2^2$ равны $j_1(j_1+1)$ и $j_2(j_2+1)$, где $j_1, j_2 = 0, 1/2, 1, 3/2, \ldots$ [4]). С другой стороны, по определению операторов $\widehat{\mathbf{u}}$ и $\widehat{\mathbf{l}} = [\mathbf{r}\widehat{\mathbf{p}}]$, находим после простого вычисления:

$$\widehat{\mathbf{l}}\widehat{\mathbf{u}} = \widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{l}} = 0,$$

$$\widehat{\mathbf{l}}^2 + \widehat{\mathbf{u}}^2 = -1 - \frac{1}{2E}$$

(при вычислении суммы $\widehat{\mathbf{l}}^2 + \widehat{\mathbf{u}}^2$ снова заменено $\widehat{H}$ на E). Отсюда

$$\mathbf{j}_1^2 = \mathbf{j}_2^2 = -\frac{1}{4}\left(1 + \frac{1}{2E}\right) = j(j+1)$$

(где $j \equiv j_1 = j_2$) и затем $E = -\frac{1}{2}(2j+1)^2$. Обозначив

$$2j + 1 = n, \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{36.35}$$

---

[1]) При этом $\widehat{l}_x$, $\widehat{l}_y$, $\widehat{l}_z$ играют роль операторов бесконечно малых поворотов в плоскостях yz, xz, xy четырехмерной декартовой системы координат x, y, z, u, а $\widehat{u}_x$, $\widehat{u}_y$, $\widehat{u}_z$ — роль операторов бесконечно малых поворотов в плоскостях xu, yu, zu.

[2]) В явном виде эта симметрия проявляется в волновых функциях в импульсном представлении: см. *В. А. Фок*//Изв. АН СССР: серия физ., 1935. № 2. С. 169; Zs. f. Physik. 1935. V. 98, 145.

[3]) Этот вывод в основном совпадает с выводом *Паули* (1926).

[4]) Здесь мы несколько забегаем вперед и используем свойства момента, о которых будет идти речь в § 54 (возможность существования целых и полуцелых значений j).

приходим к требуемому результату $E = -\dfrac{1}{2n^2}$. Кратность вырождения уровней равна, как и следовало: $(2j_1+1)(2j_2+1) = (2j+1)^2 = n^2$. Наконец, поскольку $\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2$, то при заданном $j_1 = j_2 = (n-1)/2$ орбитальный момент l пробегает значения от 0 до $2j = n-1$ [1]).

З а д а ч и

1. Определить распределение вероятностей различных значений импульса в основном состоянии атома водорода.

Р е ш е н и е [2]). Волновая функция основного состояния

$$\psi = R_{10}Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}.$$

Волновая функция этого же состояния в **p**-представлении получается отсюда как интеграл

$$a(\mathbf{p}) = \int \psi(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{pr}}dV$$

(см. (15.10)). Интеграл вычисляется путем перехода к сферическим координатам с полярной осью вдоль **p**; в результате получаем

$$a(\mathbf{p}) = \frac{8\sqrt{\pi}}{(1+p^2)^2},$$

а плотность вероятности в **p**-пространстве есть $|a(\mathbf{p})|^2/(2\pi)^3$.

2. Определить средний потенциал поля, создаваемого ядром и электроном в основном состоянии атома водорода.

---

[1]) «Случайное» вырождение уровней с различными значениями момента l имеет место также и для движения в центрально-симметричном поле $U = m\omega^2r^2/2$ (пространственный осциллятор, см. задачу 4 § 33). Это вырождение тоже связано с дополнительной симметрией гамильтониана. В данном случае эта симметрия возникает в результате того, что в $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + m\omega^2\mathbf{r}^2/2$ как операторы $\hat{p}_i$, так и координаты x_i входят в виде суммы квадратов. Введя вместо них операторы

$$\hat{a}_i = \frac{m\omega x_i + i\hat{p}_i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}, \quad \hat{a}_i^+ = \frac{m\omega x_i - i\hat{p}_i}{\sqrt{2m\hbar\omega}},$$

получим

$$\hat{H} = \hbar\omega\left[\hat{\mathbf{a}}^+\hat{\mathbf{a}} + \frac{3}{2}\right].$$

Это выражение инвариантно по отношению к любым унитарным преобразованиям операторов $\hat{a}_i^+$ и $\hat{a}_j$, составляющим совокупность (группу) более широкую, чем группа трехмерных вращений (по отношению к которой инвариантен гамильтониан частицы во всяком центрально-симметричном поле).

Отметим также, что специфике кулонова и осцилляторного полей в квантовой механике (наличие случайного вырождения) отвечает в классической механике специфика, состоящая в существовании в этих (и только в этих) полях замкнутых траекторий частиц.

[2]) В задачах 1 и 2 пользуемся атомными единицами.

Р е ш е н и е. Средний потенциал φ_e, создаваемый «электронным облаком» в произвольной точке $\mathbf{r}$, проще всего определяется как сферически-симметричное решение уравнения Пуассона с плотностью заряда $\rho = -|\psi|^2$:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\varphi_e) = 4e^{-2r}.$$

Интегрируя это уравнение, выбирая постоянные так, чтобы $\varphi_e(0)$ было конечным, а $\varphi_e(\infty) = 0$ и прибавляя потенциал поля ядра, получим

$$\varphi = 1/r + \varphi_e(r) = (1/r + 1)e^{-2r}.$$

При $r \ll 1$ имеем $\varphi \approx 1/r$ (поле ядра), а при $r \gg 1$ потенциал $\varphi \approx e^{-2r}$ (экранирование ядра электроном).

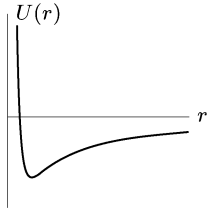


Рис. 11

3. Определить уровни энергии частицы, движущейся в центрально-симметричном поле с потенциальной энергией $U = A/r^2 - B/r$ (рис. 11).

Р е ш е н и е. Спектр положительных энергий непрерывен, а отрицательных — дискретен; рассматриваем последний. Уравнение Шредингера для радиальной функции:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{\hbar^2}{2m}l(l+1)\frac{1}{r^2} - \frac{A}{r^2} + \frac{B}{r}\right)R = 0. \qquad (1)$$

Вводим новую переменную

$$\rho = \frac{2\sqrt{-mE}}{\hbar}r$$

и обозначения:

$$\frac{2mA}{\hbar^2} + l(l+1) = s(s+1), \qquad (2)$$

$$\frac{B}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{-2E}} = n. \qquad (3)$$

Тогда уравнение (1) приобретает вид

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{s(s+1)}{\rho^2}\right)R = 0,$$

формально совпадающий с (36.4). Поэтому сразу делаем вывод, что удовлетворяющее необходимым условиям решение есть

$$R = \rho^s e^{-\rho/2}F(-n+s+1, 2s+2, \rho),$$

причем $n - s - 1 = p$ должно быть целым положительным числом (или нулем), а под s надо понимать положительный корень уравнения (2). Согласно определению (3) получаем, следовательно, уровни энергии

$$-E_p = \frac{2B^2m}{\hbar^2}\left[2p + 1 + \sqrt{(2l+1)^2 + \frac{8mA}{\hbar^2}}\right]^2.$$

4. То же при $U = \dfrac{A}{r^2} + Br^2$ (рис. 12).

Р е ш е н и е. Имеется только дискретный спектр. Уравнение Шредингера будет следующим:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{A}{r^2} - Br^2\right)R = 0.$$

Вводя переменную

$$\xi = \frac{\sqrt{2mB}}{\hbar} r^2$$

и обозначения:

$$l(l+1) + \frac{2mA}{\hbar^2} = 2s(2s+1),$$

$$\sqrt{\frac{2m}{B}} \frac{E}{\hbar} = 4(n+s) + 3,$$

получаем уравнение

$$\xi R'' + \frac{3}{2} R' + \left[n + s + \frac{3}{4} - \frac{\xi}{4} - \frac{s(s+1/2)}{\xi} \right] R = 0.$$

Искомое решение ведет себя при $\xi \to \infty$ асимптотически, как $e^{-\xi/2}$, а при малых ξ пропорционально ξ^s, где под s надо понимать положительное значение

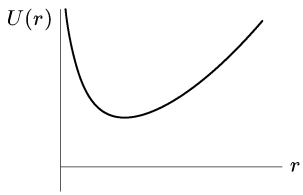


Рис. 12

$$s = \frac{1}{4} \left[-1 + \sqrt{(2l+1)^2 + \frac{8mA}{\hbar^2}} \right].$$

Поэтому ищем решение в виде

$$R = e^{-\xi/2} \xi^2 w$$

и получаем для ω уравнение

$$\xi w'' + (2s + 3/2 - \xi) w' + nw = 0,$$

откуда

$$w = F(-n, 2s + 3/2, \xi),$$

причем n должно быть целым неотрицательным числом. Для уровней энергии получаем, следовательно, бесконечное множество равноотстоящих значений

$$E_n = \hbar \sqrt{\frac{B}{2m}} \left[4n + 2 + \sqrt{(2l+1)^2 + \frac{8mA}{\hbar^2}} \right], \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

§ 37. Движение в кулоновом поле (параболические координаты)

Разделение переменных в уравнении Шредингера, написанном в сферических координатах, всегда возможно для движения в любом центрально-симметричном поле. В случае кулонова поля разделение переменных оказывается возможным также и в так называемых *параболических* координатах. Решение задачи о движении в кулоновом поле в параболических координатах полезно при исследовании ряда задач, в которых определенное направление в пространстве является выделенным, например, благодаря наличию внешнего (помимо кулонова) электрического поля (§ 77).

Параболические координаты ξ, η, φ определяются формулами

$$\begin{aligned} &x=\sqrt{\xi\eta}\cos\varphi, \quad y=\sqrt{\xi\eta}\sin\varphi, \quad z=\frac{1}{2}(\xi-\eta),\\ &r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}=\frac{1}{2}(\xi+\eta) \end{aligned} \tag{37.1}$$

или обратно:

$$\xi=r+z, \quad \eta=r-z, \quad \varphi=\operatorname{arctg}\frac{y}{x}; \tag{37.2}$$

ξ и η пробегают значения от 0 до ∞, φ — от 0 до 2π. Поверхности $\xi=\text{const}$ и $\eta=\text{const}$ представляют собой параболоиды вращения с осью вдоль оси z и фокусом в начале координат. Эта система координат ортогональна. Элемент длины определяется выражением

$$dl^2=\frac{\xi+\eta}{4\xi}\,d\xi^2+\frac{\xi+\eta}{4\eta}d\eta^2+\xi\eta\,d\varphi^2, \tag{37.3}$$

а элемент объема:

$$dV=\frac{1}{4}(\xi+\eta)\,d\xi\,d\eta\,d\varphi. \tag{37.4}$$

Из (37.3) следует для оператора Лапласа выражение

$$\Delta=\frac{4}{\xi+\eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right)+\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\right]+\frac{1}{\xi\eta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \tag{37.5}$$

Уравнение Шредингера для частицы в кулоновом поле притяжения

$$U=-\frac{1}{r}=-\frac{2}{\xi+\eta}$$

приобретает вид

$$\frac{4}{\xi+\eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right)+\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right)\right]+\frac{1}{\xi\eta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+2\left(E+\frac{2}{\xi+\eta}\right)\psi=0. \tag{37.6}$$

Ищем собственные функции ψ в виде

$$\psi=f_1(\xi)f_2(\eta)e^{im\varphi}, \tag{37.7}$$

где m — магнитное квантовое число. Подставляя это выражение в уравнение (37.6), умноженное на $(\xi+\eta)/4$, и разделяя переменные ξ и η, получим для f_1 и f_2 уравнения

$$\begin{aligned} &\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{df_1}{d\xi}\right)+\left[\frac{E}{2}\xi-\frac{m^2}{4\xi}+\beta_1\right]f_1=0,\\ &\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_2}{d\eta}\right)+\left[\frac{E}{2}\eta-\frac{m^2}{4\eta}+\beta_2\right]f_2=0, \end{aligned} \tag{37.8}$$

где «параметры разделения» β_1, β_2 связаны друг с другом соотношением

$$\beta_1 + \beta_2 = 1. \tag{37.9}$$

Рассмотрим дискретный спектр энергии ($E < 0$). Вводим вместо E, ξ, η величины

$$n = \frac{1}{\sqrt{-2E}}, \quad \rho_1 = \xi\sqrt{-2E} = \frac{\xi}{n}, \quad \rho_2 = \frac{\eta}{n}, \tag{37.10}$$

после чего получаем уравнение для f_1:

$$\frac{d^2 f_1}{d\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1}\frac{df_1}{d\rho_1} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{1}{\rho_1}\left(\frac{|m|+1}{2} + n_1\right) - \frac{m^2}{4\rho_1^2}\right] f_1 = 0 \tag{37.11}$$

и такое же уравнение для f_2, причем мы ввели также обозначения

$$n_1 = -\frac{|m|+1}{2} + n\beta_1, \quad n_2 = -\frac{|m|+1}{2} + n\beta_2. \tag{37.12}$$

Подобно тому как было сделано для уравнения (36.4), находим, что f_1 ведет себя при больших ρ_1, как $e^{-\rho_1/2}$, а при малых ρ_1 — как $\rho_1^{|m|/2}$. Соответственно этому, ищем решение уравнения (37.11) в виде

$$f_1(\rho_1) = e^{-\rho_1/2}\rho_1^{|m|/2} w_1(\rho_1)$$

(и аналогично для f_2) и получаем для w_1 уравнение

$$\rho_1 w_1'' + (|m| + 1 - \rho_1)w_1' + n_1 w_1 = 0.$$

Это — снова уравнение вырожденной гипергеометрической функции. Решение, удовлетворяющее условиям конечности, будет

$$w_1 = F(-n_1, |m|+1, \rho_1),$$

причем n_1 должно быть целым неотрицательным числом.

Таким образом, каждое стационарное состояние дискретного спектра определяется в параболических координатах тремя целыми числами: «параболическими квантовыми числами» n_1 и n_2 и магнитным квантовым числом m. Для числа n («главное квантовое число») имеем из (37.9) и (37.12)

$$n = n_1 + n_2 + |m| + 1. \tag{37.13}$$

Для уровней энергии получается, разумеется, прежний результат (36.9).

При заданном n число $|m|$ может принимать n различных значений от 0 до $n-1$. При фиксированных n и $|m|$ число n_1

пробегает $n-|m|$ значений от 0 до $n-|m|-1$. Учитывая также, что при заданном $|m|$ можно еще выбрать функции с $m=\pm|m|$, найдем, что всего для данного n имеется

$$2\sum_{m=1}^{n-1}(n-m)+(n-0)=n^2$$

различных состояний в согласии с полученным в § 36 результатом.

Волновые функции $\psi_{n_1n_2m}$ дискретного спектра должны быть нормированы условием

$$\int|\psi_{n_1n_2m}|^2dV=\frac{1}{4}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^{2\pi}|\psi_{n_1n_2m}|^2(\xi+\eta)d\varphi\,d\xi\,d\eta=1. \quad (37.14)$$

Нормированные функции имеют вид

$$\psi_{n_1n_2m}=\frac{\sqrt{2}}{n^2}f_{n_1m}\left(\frac{\xi}{n}\right)f_{n_2m}\left(\frac{\eta}{n}\right)\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (37.15)$$

$$f_{pm}(\rho)=\frac{1}{|m|!}\sqrt{\frac{(p+|m|)!}{p!}}F(-p,|m|+1,\rho)e^{-\rho/2}\rho^{|m|/2}. \quad (37.16)$$

Волновые функции в параболических координатах, в противоположность волновым функциям в сферических координатах, не симметричны относительно плоскости $z=0$. При $n_1>n_2$ вероятность нахождения частицы на стороне $z>0$ больше, чем на стороне $z<0$, а при $n_1<n_2$ — наоборот.

Непрерывному спектру ($E>0$) соответствует непрерывный спектр вещественных значений параметров β_1, β_2 в уравнениях (37.8) (разумеется, по-прежнему связанных соотношением (37.9)); мы не станем выписывать здесь соответствующих волновых функций. Уравнения (37.8), рассматриваемые как уравнения для «собственных значений» величин β_1, β_2, обладают (при $E>0$) также и спектром комплексных значений. Соответствующие волновые функции будут выписаны в § 135, где мы воспользуемся ими для решения задачи о рассеянии в кулоновом поле.

Существование стационарных состояний $|n_1n_2m\rangle$ связано с наличием дополнительного закона сохранения (36.29). В этих состояниях имеют определенные значения, наряду с энергией, величины $l_z=m$ и A_z. Вычислив диагональные матричные элементы оператора $\widehat{A}_z$, найдем, что

$$A_z=\frac{n_1-n_2}{n}. \quad (37.17)$$

При этом $u_z = n_1 - n_2$, а проекции «моментов» $\mathbf{j}_1$ и $\mathbf{j}_2$:

$$j_{1z} = \frac{m + n_1 - n_2}{2} \equiv \mu_1, \quad j_{2z} = \frac{m - n_1 + n_2}{2} \equiv \mu_2. \tag{37.18}$$

Эти свойства состояний $|n_1 n_2 m\rangle$ (или, что то же, $|n\mu_1\mu_2\rangle$) позволяют легко установить связь между их волновыми функциями и волновыми функциями состояний $|nlm\rangle$. Поскольку $\mathbf{l} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$, то переход от одного из этих способов описания к другому сводится к задаче о составлении волновых функций при сложении двух моментов (рассмотренной ниже, в § 106). В терминах «моментов» $\mathbf{j}_1$ и $\mathbf{j}_2$ состояния $|nlm\rangle$ и $|n_1 n_2 m\rangle$ описываются как $|j_1 j_2 lm\rangle$ и $|j_1 j_2 \mu_1\mu_2\rangle$, где, согласно (36.35) и (37.13),

$$j_1 = j_2 = \frac{n-1}{2} = \frac{n_1 + n_2 + |m|}{2}. \tag{37.19}$$

Согласно общим формулам (106.9)–(106.11) имеем

$$\begin{gathered} \psi_{nlm} = \sum_{\mu_1+\mu_2=m} \langle lm|\mu_1\mu_2\rangle \psi_{n\mu_1\mu_2}, \\ \psi_{n\mu_1\mu_2} \sum_{l=0}^{n-1} \langle l, \mu_1+\mu_2|\mu_1\mu_2\rangle \psi_{nlm} \end{gathered} \tag{37.20}$$

(*D. Park*, 1960).

ГЛАВА VI

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 38. Возмущения, не зависящие от времени

Точное решение уравнения Шредингера может быть найдено лишь в сравнительно небольшом числе простейших случаев. Большинство задач квантовой механики приводит к слишком сложным уравнениям, которые не могут быть решены точным образом. Часто, однако, в условиях задачи фигурируют величины разного порядка; среди них могут оказаться малые величины, после пренебрежения которыми задача упрощается настолько, что делается возможным ее точное решение. В таком случае первый шаг в решении поставленной физической задачи состоит в точном решении упрощенной задачи, а второй — в приближенном вычислении поправок, обусловленных малыми членами, отброшенными в упрощенной задаче. Общий метод для вычисления этих поправок называется *теорией возмущений*.

Предположим, что гамильтониан данной физической системы имеет вид

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V},$$

где $\widehat{V}$ представляет собой малую поправку (*возмущение*) к «невозмущенному» оператору $\widehat{H}_0$. В § 38, 39 мы будем рассматривать возмущения $\widehat{V}$, не зависящие явно от времени (то же самое предполагается и в отношении $\widehat{H}_0$). Условия, необходимые для того, чтобы можно было рассматривать оператор $\widehat{V}$ как «малый» по сравнению с оператором $\widehat{H}_0$, будут выяснены ниже.

Задача теории возмущений для дискретного спектра может быть сформулирована следующим образом. Предполагается, что собственные функции $\psi_n^{(0)}$ и собственные значения оператора $\widehat{H}_0$ известны, т. е. известны точные решения уравнения

$$\widehat{H}_0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}. \tag{38.1}$$

Требуется найти приближенные решения уравнения

$$\widehat{H}\psi = (\widehat{H}_0 + \widehat{V})\psi = E\psi, \tag{38.2}$$

т. е. приближенные выражения для собственных функций ψ_n и значений E_n возмущенного оператора $\widehat{H}$.

В этом параграфе мы будем предполагать, что все собственные значения оператора $\widehat{H}_0$ не вырождены. Кроме того, для упрощения выводов будем считать сначала, что имеется только дискретный спектр уровней энергии.

Вычисления удобно производить с самого начала в матричном виде. Для этого разложим искомую функцию ψ по функциям $\psi_m^{(0)}$:

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m^{(0)}. \tag{38.3}$$

Подставляя это разложение в (38.2), получим

$$\sum_m c_m (E_m^{(0)} + \widehat{V})\psi_m^{(0)} = \sum_m c_m E \psi_m^{(0)},$$

а умножив это равенство с обеих сторон на $\psi_k^{(0)*}$ и интегрируя, найдем

$$(E - E_k^{(0)})c_k = \sum_m V_{km} c_m. \tag{38.4}$$

Здесь введена матрица V_{km} оператора возмущения $\widehat{V}$, определенная с помощью невозмущенных функций $\psi_m^{(0)}$:

$$V_{km} = \int \psi_k^{(0)*} \widehat{V} \psi_m^{(0)}\, dq. \tag{38.5}$$

Будем искать значения коэффициентов c_m и энергии E в виде рядов

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots, \quad c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \ldots,$$

где величины $E^{(1)}$, $c_m^{(1)}$ — того же порядка малости, что и возмущение $\widehat{V}$, величины $E^{(2)}$, $c_m^{(2)}$ — второго порядка малости, и т. д.

Определим поправки к n-му собственному значению и собственной функции, соответственно чему полагаем: $c_n^{(0)} = 1$, $c_m^{(0)} = 0$, $m \neq n$. Для отыскания первого приближения подставим в уравнение (38.4) $E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$, $c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)}$, сохранив только члены первого порядка. Уравнение с $k = n$ дает

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \int \psi_n^{(0)*} \widehat{V} \psi_n^{(0)} dq. \tag{38.6}$$

Таким образом, поправка первого приближения к собственному значению $E_n^{(0)}$ равна среднему значению возмущения в состоянии $\psi_n^{(0)}$.

Уравнение (38.4) с $k \neq n$ дает

$$c_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad k \neq n, \tag{38.7}$$

а $c_n^{(1)}$ остается произвольным и оно должно быть выбрано так, чтобы функция $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$ была нормирована с точностью до членов первого порядка включительно. Для этого надо положить $c_n^{(1)} = 0$. Действительно, функция

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m{}' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \tag{38.8}$$

(штрих у знака суммы означает, что при суммировании по m надо опустить член с $m = n$) ортогональна к ψ_n^0, а поэтому интеграл от $\left|\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}\right|^2$ отличается от единицы лишь на величину второго порядка малости.

Формула (38.8) определяет поправку первого приближения к волновым функциям. Из нее, кстати, видно, каково условие применимости рассматриваемого метода. Именно, должно иметь место неравенство

$$|V_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|, \tag{38.9}$$

т. е. матричные элементы возмущения должны быть малы по сравнению с соответствующими разностями невозмущенных уровней энергии.

Определим еще поправку второго приближения к собственному значению $E_n^{(0)}$. Для этого подставляем в (38.4) $E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$, $c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)}$ и рассматриваем члены второго порядка малости. Уравнение с $k = n$ дает

$$E_n^{(2)} c_n^0 = \sum_m{}' V_{nm} c_m^{(1)},$$

откуда

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{38.10}$$

(мы подставили $c_m^{(1)}$ из (38.7) и воспользовались тем, что в силу эрмитовости оператора $\widehat{V}$: $V_{mn} = V_{nm}^*$).

Отметим, что поправка второго приближения к энергии нормального состояния всегда отрицательна. Действительно, если $E_n^{(0)}$ соответствует наименьшему значению, то все члены в сумме (38.10) отрицательны.

Дальнейшие приближения можно вычислить аналогичным образом.

Полученные результаты непосредственно обобщаются на случай наличия у оператора $\widehat{H}_0$ также и непрерывного спектра (причем речь идет по-прежнему о возмущенном состоянии дискретного спектра). Для этого надо только к суммам по дискретному спектру прибавить соответствующие интегралы по непрерывному спектру. Будем отличать различные состояния непрерывного спектра индексом ν, пробегающим непрерывный ряд значений; под ν условно подразумевается совокупность значений величин, достаточных для полного определения состояния (если состояния непрерывного спектра вырождены, что почти всегда и бывает, то задания одной только энергии недостаточно для определения состояния)[1]). Тогда, например, вместо (38.8) надо будет писать

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m{}' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \int \frac{V_{\nu n}}{E_n^{(0)} - E_\nu} \psi_\nu^{(0)}\, d\nu \tag{38.11}$$

и аналогично для других формул.

Полезно привести также формулу для возмущенных значений матричных элементов какой-либо физической величины f, вычисленных с точностью до членов первого порядка с помощью функций $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$ с $\psi_n^{(1)}$ из (38.8). Легко получить следующее выражение:

$$f_{nm} = f_{nm}^{(0)} + \sum_k{}' \frac{V_{nk} f_{km}^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \sum_k{}' \frac{V_{km} f_{nk}^{(0)}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{38.12}$$

В первой сумме $k \neq n$, а во второй $k \neq m$.

Задачи

1. Определить поправку второго приближения к собственным функциям.

Решение. Коэффициенты $c_k^{(2)}$ $(k \neq n)$ вычисляем из уравнений (38.4) с $k \neq n$, написаных с точностью до членов второго порядка, а коэффициент $c_n^{(2)}$ подбираем так, чтобы функция $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)}$ была

[1]) При этом волновые функции $\psi_\nu^{(0)}$ должны быть нормированы на δ-функцию от величин ν.

нормирована с точностью до членов второго порядка. В результате находим

$$\psi_n^{(2)} = \sum_m{}' \sum_k{}' \frac{V_{mk}V_{kn}}{\hbar^2\omega_{nk}\omega_{nm}}\psi_m^{(0)} - \sum_m{}' \frac{V_{nn}V_{mn}}{\hbar^2\omega_{nm}^2}\psi_m^{(0)} - \frac{\psi_n^{(0)}}{2}\sum_m{}' \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2\omega_{nm}^2},$$

где мы ввели частоты

$$\omega_{nm} = \frac{1}{\hbar}(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}).$$

2. Определить поправку третьего приближения к собственным значениям энергии.

Р е ш е н и е. Выписывая в уравнении (38.4) с $k = n$ члены третьего порядка малости, получим

$$E_n^{(3)} = \sum_k{}' \sum_m{}' \frac{V_{nm}V_{mk}V_{kn}}{\hbar^2\omega_{mn}\omega_{kn}} - V_{nn}\sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{\hbar^2\omega_{mn}^2}.$$

3. Определить уровни энергии ангармонического линейного осциллятора с гамильтонианом

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2x^2}{2} + \alpha x^3 + \beta x^4.$$

Р е ш е н и е. Матричные элементы от x^3 и x^4 можно получить непосредственно согласно правилу умножения матриц, используя выражение (23.4) для матричных элементов от x. Для отличных от нуля матричных элементов от x^3 найдем

$$(x^3)_{n-3,n} = (x^3)_{n,n-3} = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}},$$

$$(x^3)_{n-1,n} = (x^3)_{n,n-1} = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{9n^3}{8}}.$$

Диагональные элементы в этой матрице отсутствуют, так что поправка первого приближения от члена αx^3 в гамильтониане (рассматриваемого как возмущение к гармоническому осциллятору) отсутствует. Поправка же второго приближения от этого члена — того же порядка, что и поправка первого приближения от члена βx^4. Диагональные матричные элементы от x^4 имеют вид

$$(x^4)_{n,n} = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2 \cdot \frac{3}{4}(2n^2 + 2n + 1).$$

С помощью общих формул (38.6) и (38.10) находим в результате следующее приближенное выражение для уровней энергии ангармонического осциллятора:

$$E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) - \frac{15}{4}\frac{\alpha^2}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3\left(n^2+n+\frac{11}{30}\right) + \frac{3}{2}\beta\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right).$$

4. Сферическая потенциальная яма с бесконечно высокими стенками подвергается малой деформации (без изменения объема), принимая форму слабо вытянутого или сплюснутого эллипсоида вращения с полуосями $a = b$ и c. Найти расщепление уровней энергии частицы в яме при такой деформации (*А. Б. Мигдал*, 1959).

Р е ш е н и е. Уравнение границы ямы

$$\frac{x^2+y^2}{a^2}+\frac{z^2}{c^2}=1$$

путем замены переменных $x\to ax/R$, $y\to ay/R$, $z\to cz/R$ превращается в уравнение сферы радиуса R: $x^2+y^2+z^2=R^2$. Этой же заменой гамильтониан частицы $\widehat{H}=\widehat{\mathbf{p}}^2/2M=-\hbar^2\Delta/2M$ (M — масса частицы; энергия отсчитывается от дна ямы) преобразуется в $\widehat{H}=\widehat{H}_0+\widehat{V}$, где

$$\widehat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta,\quad \widehat{V}=-\frac{\hbar^2}{2M}\left[\left(\frac{R^2}{a^2}-1\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+\left(\frac{R^2}{c^2}-1\right)\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right].$$

Таким образом, задача о движении в эллипсоидальной яме сводится к задаче о движении в сферической яме. Если эллипсоид мало отличается от сферы радиуса $R=(a^2c)^{1/3}$, то $\widehat{V}$ можно рассматривать как малое возмущение. Введя «степень эллипсоидальности» $\beta(|\beta|\ll 1)$, согласно

$$a\approx R\left(1-\frac{\beta}{3}\right),\quad c\approx R\left(1+\frac{2\beta}{3}\right),$$

представим оператор возмущения в виде

$$\widehat{V}=\frac{\beta}{3M}(\widehat{\mathbf{p}}^2-3\widehat{p}_z^2).$$

В первом порядке теории возмущений изменение уровней энергии частицы, по сравнению с уровнями в сферической яме:

$$\Delta E_{nlm}=E_{nlm}-E_{nl}^{(0)}=\langle nlm|V|nlm\rangle$$

(l и m — величина момента частицы и его проекция на ось эллипсоида; n нумерует уровни в сферической яме при заданном l; последние от числа m не зависят). Заметив, что выражение $\mathbf{p}^2-3p_z^2$ представляет собой zz-компоненту неприводимого тензора (тензор с равным нулю следом) $\delta_{ik}\mathbf{p}^2-3p_ip_k$, согласно (107.2) и (107.6), найдем, что матричный элемент $\langle nlm|V|nlm\rangle$ пропорционален $(-1)^m\begin{pmatrix} l & 2 & l\\ -m & 0 & m\end{pmatrix}$, и потому

$$\langle nlm|V|nlm\rangle=\left(1-\frac{3m^2}{l(l+1)}\right)\langle nl0|V|nl0\rangle$$

(таблица $3j$-символов дана на с. 530).

Далее пишем

$$\langle nl0|V|nl0\rangle=\frac{2}{3}\beta E_{nl}^{(0)}+\beta\frac{\hbar^2}{M}\left\langle nl0\left|\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right|nl0\right\rangle=$$

$$=\frac{2}{3}\beta E_{nl}^{(0)}-\frac{\beta\hbar^2}{M}\int\left|\frac{\partial\psi_{nl0}}{\partial z}\right|^2 r^2\,dr\,do$$

(в первом члене использовано уравнение Шредингера $\widehat{H}_0\psi_{nlm}=E_{nl}^{(0)}\psi_{nlm}$ для сферической ямы, а во втором произведено интегрирование по частям).

Для производной от функции $\psi_{nl0} = R_{nl}(r)Y_{l0}(\theta,\varphi)$ находим, используя выражение Y_{l0} в виде (28.11),

$$\frac{\partial}{\partial z}\psi_{nl0} = \Big(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big)\psi_{nl0} =$$

$$= -\frac{i(l+1)}{[4(l+1)^2-1]^{1/2}}\Big(R'_{nl} - \frac{l}{r}R_{nl}\Big)Y_{l+1,0} +$$

$$+ \frac{il}{[4l^2-1]^{1/2}}\Big(R'_{nl} + \frac{l+1}{r}R_{nl}\Big)Y_{l-1,0}.$$

Радиальные интегралы вычисляются по формулам

$$\int\limits_0^\infty R_{nl}R'_{nl}r\,dr = -\frac{1}{2}\int\limits_0^\infty R_{nl}^2 dr,$$

$$\int\limits_0^\infty R'^2_{nl}r^2 dr = \frac{2M}{\hbar^2}E_{nl}^{(0)} - l(l+1)\int\limits_0^\infty R_{nl}^2\,dr,$$

получающимся путем интегрирования по частям и использования радиального уравнения Шредингера (33.3)

$$R''_{nl} + \frac{2}{r}R''_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2}R_{nl} = -\frac{2M}{\hbar^2}E_{nl}^{(0)}.$$

Члены с интегралами от R_{nl}^2 в ответе взаимно сокращаются, и окончательный результат

$$\Delta E_{nlm} = 4\beta\frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)}\left[\frac{m^2}{l(l+1)} - \frac{1}{3}\right]E_{nl}^{(0)}.$$

Отметим, что

$$\frac{1}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l} E_{nlm} = E_{nl}^{(0)},$$

т. е. «центр тяжести» мультиплета не смещается.

§ 39. Секулярное уравнение

Обратимся теперь к случаю, когда невозмущенный оператор $\widehat{H}_0$ имеет вырожденные собственные значения. Будем обозначать посредством $\psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)}, \ldots$ собственные функции, относящиеся к одному и тому же собственному значению энергии $E_n^{(0)}$. Выбор этих функций, как мы знаем, неоднозначен — вместо них можно выбрать любые s (s — кратность вырождения уровня $E_n^{(0)}$) независимых линейных комбинаций этих же функций. Он перестает, однако, быть произвольным, если мы подчиним волновые функции требованию, чтобы их изменение под влиянием приложенного малого возмущения было малым.

Пока что будем подразумевать под $\psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)}, \ldots$ некоторые произвольно выбранные невозмущенные собственные функции. Правильные функции нулевого приближения — линейные комбинации вида

$$c_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + c_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)} + \ldots$$

Коэффициенты в этих комбинациях определяются, вместе с поправками первого приближения к собственным значениям, следующим образом.

Выпишем уравнения (38.4) с $k = n, n', \ldots$, подставив в них в первом приближении $E = E_n^{(0)} + E^{(1)}$, причем для величин c_k достаточно ограничиться нулевыми значениями $c_n = c_n^{(0)}$, $c_{n'} = c_{n'}^{(0)}, \ldots$; $c_m = 0$ при $m \neq n, n', \ldots$ Тогда получим

$$E^{(1)}c_n^{(0)} = \sum_{n'} V_{nn'}c_{n'}^{(0)}$$

или

$$\sum_{n'}(V_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'})c_{n'}^{(0)} = 0, \tag{39.1}$$

где n, n' пробегают все значения, нумерующие состояния, относящиеся к данному невозмущенному собственному значению $E_n^{(0)}$. Эта система однородных линейных уравнений для величин $c_n^{(0)}$ имеет отличные от нуля решения при условии обращения в нуль определителя, составленного из коэффициентов при неизвестных. Таким образом, получаем уравнение

$$|V_{nn'} - E^{(1)\delta_{nn'}}| = 0. \tag{39.2}$$

Это уравнение — s-степени по $E^{(1)}$ и имеет, вообще говоря, s различных вещественных корней. Эти корни и представляют собой искомые поправки первого приближения к собственным значениям. Уравнение (39.2) называют *секулярным*[1]). Отметим, что сумма его корней равна сумме диагональных матричных элементов $V_{nn}, V_{n'n'}, \ldots$ — это есть коэффициент при $E^{(1)s-1}$ в уравнении.

Подставляя поочередно корни уравнения (39.2) в систему (39.1) и решая последнюю, найдем коэффициенты $c_n^{(0)}$ и таким образом определим собственные функции нулевого приближения.

[1]) Или вековым (французское слово siécle — век); название заимствовано из небесной механики.

В результате возмущения первоначально вырожденный уровень энергии перестает, вообще говоря, быть вырожденным (корни уравнения (39.2), вообще говоря, различны); как говорят, возмущение «снимает» вырождение. Снятие вырождения может быть как полным, так и частичным (в последнем случае после наложения возмущения остается вырождение меньшей кратности, чем первоначальная).

Может оказаться, что по тем или иным причинам все матричные элементы для переходов внутри одной группы взаимно вырожденных состояний $n, n', \ldots$ особенно малы (или даже вообще равны нулю). Тогда может иметь смысл вместе с учетом в первом порядке матричных элементов $V_{nn'}$ учесть в более высоких порядках матричные элементы V_{nm} ($m \neq n$, n', $\ldots$) для переходов в состояния с другими энергиями. Сделаем это с учетом матричных элементов V_{mn} во втором порядке.

В уравнении (38.4) с $k = n$ в левой части равенства полагаем $E = E_n^{(0)} + E^{(1)}$ (сохраняем обозначение $E^{(1)}$ для поправки к энергии в рассматриваемом приближении), а вместо c_n пишем $c_n^{(0)}$. Имея в виду, что $c_m^{(0)} = 0$ для всех $m \neq n$, n', $\ldots$, имеем

$$E^{(1)} c_n^{(0)} = \sum_m V_{nm} c_m^{(1)} + \sum_{n'} V_{nn'} c_{n'}^{(0)}. \tag{39.3}$$

Уравнения же (38.4) с $k = m \neq n, n', \ldots$ дают, с точностью до членов первого порядка,

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) c_m^{(1)} = \sum_{n'} V_{mn'} c_{n'}^{(0)},$$

откуда

$$c_m^{(1)} = \sum_{n'} \frac{V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} c_{n'}^{(0)}.$$

Подставив это в (39.3), находим

$$E^{(1)} c_n^{(0)} = \sum_{n'} c_{n'}^{(0)} \left(V_{nn'} + \sum_m \frac{V_{nm} V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right).$$

Эта система уравнений заменяет теперь систему (39.1); условие их совместности снова приводит к секулярному уравнению, отличающемуся от (39.2) заменой

$$V_{nn'} \to V_{nn'} + \sum_m \frac{V_{nm} V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{39.4}$$

З а д а ч и

1. Определить поправки первого приближения к собственному значению и правильные функции нулевого приближения для двукратно вырожденного уровня.

Р е ш е н и е. Уравнение (39.2) имеет здесь вид

$$\begin{vmatrix} V_{11}-E^{(1)} & V_{21} \\ V_{12} & V_{22}-E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

(индексы 1, 2 соответствуют двум произвольно выбранным невозмущенным собственным функциям $\psi_1^{(0)}$ и $\psi_2^{(0)}$ данного вырожденного уровня). Решая его, находим

$$E^{(1)} = \frac{1}{2}[V_{11}+V_{22} \pm \hbar\omega^{(1)}], \tag{1}$$

где введено обозначение

$$\hbar\omega^{(1)} = \sqrt{(V_{11}-V_{22})^2+4|V_{12}|^2}$$

для разности двух значений поправки $E^{(1)}$. Решая, далее, уравнения (39.1) с этими значениями $E^{(1)}$, получим для коэффициентов в нормированных правильных функциях нулевого приближения $\psi^{(0)} = c_1^{(0)}\psi_1^{(0)} + c_2^{(0)}\psi_2^{(0)}$ значения

$$\begin{aligned} c_1^{(0)} &= \left\{ \frac{V_{12}}{2|V_{12}|}\left[1 \pm \frac{V_{11}-V_{22}}{\hbar\omega^{(1)}}\right]\right\}^{1/2}, \\ c_2^{(0)} &= \pm\left\{ \frac{V_{21}}{2|V_{12}|}\left[1 \mp \frac{V_{11}-V_{22}}{\hbar\omega^{(1)}}\right]\right\}^{1/2}. \end{aligned} \tag{2}$$

2. Вывести формулы для поправок первого приближения к собственным функциям и второго приближения для собственных значений.

Р е ш е н и е. Будем считать, что в качестве функций ψ_n^0 выбраны правильные функции нулевого приближения. Определенная с их помощью матрица $V_{nn'}$, очевидно, диагональна по индексам n, n' (относящимся к одной и той же группе функций вырожденного уровня), причем диагональные элементы V_{nn}, $V_{n'n'}$ равны соответствующим поправкам первого приближения $E_n^{(1)}$, $E_{n'}^{(1)}$, ...

Рассматриваем возмущение собственной функции $\psi_n^{(0)}$, так что в нулевом приближении $E = E_n^{(0)}$, $c_n^{(0)} = 1$, $c_m^{(0)} = 0$ при $m \neq n$. В первом приближении $E = E_n^{(0)} + V_{nn}$, $c_n = 1 + c_n^{(1)}$, $c_m = c_m^{(1)}$. Выпишем из общей системы (38.4) уравнение с $k \neq n, n', \ldots$, сохраняя в нем члены первого порядка:

$$(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})c_k^{(1)} = V_{kn}c_n^{(0)} = V_{kn},$$

откуда

$$c_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad \text{при} \quad k \neq n, n', \ldots \tag{1}$$

Далее, выписываем уравнение с $k = n'$, сохранив в нем члены второго порядка:

$$E_n^{(1)}c_{n'}^{(1)} = V_{n'n'}c_{n'}^{(1)} + {\sum_m}' V_{n'm}c_m^{(1)}$$

(в сумме по m опускаются члены с $m = n, n', \dots$). Подставляя $E_n^{(1)} = V_{nn}$ и выражение (1) для $c_m^{(1)}$, получим при $n' \neq n$

$$c_{n'}^{(1)} = \frac{1}{(V_{nn} - V_{n'n'})} \sum_m{}' \frac{V_{n'm} V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{2}$$

(коэффициент же $c_n^{(1)}$ в этом приближении равен нулю). Формулы (1), (2) определяют поправку $\psi_n^{(1)} = \sum_m c_m^{(1)} \psi_m^{(0)}$ первого приближения к собственным функциям [1]).

Наконец, выписывая члены второго порядка в уравнении (38.4) с $k = n$, получим для поправки второго порядка к энергии формулу

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{V_{nm} V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \tag{3}$$

формально совпадающую с (38.10).

3. В начальный момент времени $t = 0$ система находится в состоянии $\psi_1^{(0)}$, относящемся к двукратно вырожденному уровню. Определить вероятность того, что в дальнейший момент времени t система будет находиться в другом состоянии $\psi_2^{(0)}$ той же энергии; переход происходит под влиянием постоянного возмущения.

Р е ш е н и е. Составляем правильные функции нулевого приближения:

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

где c_1, c_2 и c_1', c_2' — две пары коэффициентов, определяемые формулами (2) задачи 1 (верхние индексы (0) у всех величин для краткости опускаем).

Обратно:

$$\psi_1 = \frac{c_2' \psi - c_2 \psi'}{c_1 c_2' - c_1' c_2}.$$

Функции ψ и ψ' относятся к состояниям с возмущенными энергиями $E + E^{(1)}$ и $E + E^{(1)'}$, где $E^{(1)}$, $E^{(1)'}$ — два значения поправки (1) задачи 1. Вводя временные множители, переходим к волновой функции, зависящей от времени:

$$\Psi_1 = \frac{\exp(-(i/\hbar)Et)}{c_1 c_2' - c_1' c_2} \left[c_2' \psi \exp\Big(-\frac{i}{\hbar} E^{(1)} t\Big) - c_2 \psi' \exp\Big(-\frac{i}{\hbar} E^{(1)'} t\Big) \right]$$

(в момент $t = 0$ $\Psi_1 = \psi_1$). Наконец, выражая снова ψ, ψ' через ψ_1, ψ_2, получим Ψ_1 в виде линейной комбинации от ψ_1, ψ_2 с коэффициентами, зависящими от времени. Квадрат модуля коэффициента при ψ_2 определяет искомую вероятность перехода w_{21}. Вычисление с использованием (1) и (2) задачи 1 дает

$$w_{21} = 2 \frac{|V_{12}|^2}{(\hbar \omega^{(1)})^2} [1 - \cos(\omega^{(1)} t)].$$

Мы видим, что вероятность периодически колеблется с частотой $\omega^{(1)}$. Для времен t, малых по сравнению с соответствующим периодом, выражение в

[1]) Обратим внимание на то, что условие малости величин (1) и (2) (а тем самым и условие применимости рассматриваемого метода теории возмущений) требует по-прежнему соблюдения условий (38.9) лишь для переходов между состояниями, относящимися к различным уровням энергии. Переходы же между состояниями, относящимися к одному и тому же вырожденному уровню, учитываются секулярным уравнением в известном смысле точным образом.

фигурных скобках, а с ним и вероятность w_{21} пропорциональны t^2:

$$w_{21} = \frac{1}{\hbar^2}|V_{12}|^2 t^2;$$

эту формулу можно совсем просто получить изложенным в следующем параграфе методом (с помощью уравнения (40.4)).

§ 40. Возмущения, зависящие от времени

Перейдем к изучению возмущений, зависящих явно от времени. Говорить о поправках к собственным значениям энергии в этом случае вообще нельзя, поскольку при зависящем от времени гамильтониане (каковым будет возмущенный оператор $\widehat{H}=\widehat{H}_0 + \widehat{V}(t)$) энергия вообще не сохраняется, так что стационарных состояний не существует. Задача заключается здесь в приближенном вычислении волновых функций по волновым функциям стационарных состояний невозмущенной системы.

Для этой цели мы применим метод, соответствующий известному методу вариации постоянных для решения линейных дифференциальных уравнений (*P. A. M. Dirac*, 1926). Пусть $\Psi_k^{(0)}$ — волновые функции (включающие временной множитель) стационарных состояний невозмущенной системы. Тогда произвольное решение невозмущенного волнового уравнения может быть написано в виде суммы $\Psi = \sum a_k \Psi_k^{(0)}$. Будем теперь искать решение возмущенного уравнения

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (\widehat{H}_0 + \widehat{V})\Psi \tag{40.1}$$

в виде суммы

$$\Psi = \sum_k a_k(t)\Psi_k^{(0)}, \tag{40.2}$$

где коэффициенты разложения являются функциями времени. Подставив (40.2) в (40.1) и помня, что функции $\Psi_k^{(0)}$ удовлетворяют уравнению

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_k^{(0)}}{\partial t} = \widehat{H}_0\Psi_k^{(0)},$$

получим

$$i\hbar\sum_k \Psi_k^{(0)}\frac{da_k}{dt} = \sum_k a_k\widehat{V}\Psi_k^{(0)}.$$

Умножив обе части равенства слева на $\Psi_m^{(0)*}$ и интегрируя, получим

$$i\hbar\frac{da_m}{dt} = \sum_k V_{mk}(t)a_k, \tag{40.3}$$

где

$$V_{mk}(t) = \int \Psi_m^{(0)*}\widehat{V}\Psi_k^{(0)}\,dq = V_{mk}e^{i\omega_{mk}t}, \quad \omega_{mk} = \frac{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}{\hbar}$$

— матричные элементы возмущения, включающие временной множитель (надо, впрочем, иметь в виду, что при зависящем явно от времени V величины V_{mk} тоже являются функциями времени).

В качестве невозмущенной волновой функции выберем волновую функцию n-го стационарного состояния, чему соответствуют значения коэффициентов в (40.2): $a_n^{(0)} = 1$, $a_k^{(0)} = 0$ при $k \neq n$. Для определения первого приближения ищем a_k в виде $a_k = a_k^{(0)} + a_k^{(1)}$, причем в правую часть уравнения (40.3) (уже содержащую малые величины V_{mk}) подставляем $a_k = a_k^{(0)}$. Это дает

$$i\hbar\frac{da_k^{(1)}}{dt} = V_{kn}(t). \tag{40.4}$$

Для того чтобы указать, к какой из невозмущенных функций вычисляется поправка, введем второй индекс у коэффициентов a_k, написав

$$\Psi_n = \sum_k a_{kn}(t)\Psi_k^{(0)}.$$

Соответственно этому, напишем результат интегрирования уравнения (40.4) в виде

$$a_{kn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int V_{kn}(t)\,dt = -\frac{i}{\hbar}\int V_{kn}e^{i\omega_{kn}t}dt. \tag{40.5}$$

Этим определяются волновые функции первого приближения.

Рассмотрим более подробно важный случай периодического по времени возмущения, имеющего вид

$$\widehat{V} = \widehat{F}e^{-i\omega t} + \widehat{G}e^{i\omega t}, \tag{40.6}$$

где $\widehat{F}$ и $\widehat{G}$ — операторы, не зависящие от времени. В силу эрмитовости V должно быть

$$\widehat{F}e^{-i\omega t} + \widehat{G}e^{i\omega t} = \widehat{F}^+e^{i\omega t} + \widehat{C}^+e^{-i\omega t},$$

откуда находим $\widehat{G} = \widehat{F}^{+}$, т. е.

$$G_{nm} = F^{*}_{mn}. \tag{40.7}$$

Используя это соотношение, имеем

$$V_{kn}(t) = V_{kn}e^{i\omega_{kn}t} = F_{kn}e^{i(\omega_{kn}-\omega)t} + F^{*}_{nk}e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}. \tag{40.8}$$

Подставляя в (40.5) и интегрируя, получаем следующее выражение для коэффициентов разложения волновых функций

$$a^{(1)}_{kn} = -\frac{F_{kn}e^{i(\omega_{kn}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}-\omega)} - \frac{F^{*}_{kn}e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}+\omega)}. \tag{40.9}$$

Эти выражения применимы, если ни один из знаменателей не обращается в нуль [1]), т. е. если для всех k (при данном n)

$$E^{(0)}_{k} - E^{(0)}_{n} \neq \pm\hbar\omega. \tag{40.10}$$

Для ряда применений полезно иметь выражения для матричных элементов произвольной величины f, определенных с помощью возмущенных волновых функций. В первом приближении

$$f_{nm}(t) = f^{(0)}_{nm}(t) + f^{(1)}_{nm}(t),$$

где

$$f^{(0)}_{nm}(t) = \int \Psi^{(0)*}_{n}\widehat{f}\Psi^{(0)}_{m}\,dq = f^{(0)}_{nm}e^{i\omega_{nm}t},$$

$$f^{(1)}_{nm}(t) = \int (\Psi^{(0)*}_{n}\widehat{f}\Psi^{(1)}_{m} + \Psi^{(1)*}_{n}\widehat{f}\Psi^{(0)}_{m})\,dq.$$

Подставив сюда

$$\Psi^{(1)}_{n} = \sum_{k} a^{(1)}_{kn}\Psi^{(0)}_{k}$$

с $a^{(1)}_{kn}$, определяющимися формулой (40.9), легко получить искомое выражение

$$f^{(1)}_{nm}(t) = -e^{i\omega_{nm}t}\sum_{k}\left\{\left[\frac{f^{(0)}_{nk}F_{km}}{\hbar(\omega_{km}-\omega)} + \frac{f^{(0)}_{km}F_{nk}}{\hbar(\omega_{kn}+\omega)}\right]e^{-i\omega t} + \right.$$
$$\left. + \left[\frac{f^{(0)}_{nk}F^{*}_{mk}}{\hbar(\omega_{km}+\omega)} + \frac{f^{(0)}_{km}F^{*}_{nk}}{\hbar(\omega_{kn}-\omega)}\right]e^{i\omega t}\right\}. \tag{40.11}$$

Эта формула применима, если ни один из членов не становится большим, т. е. если все частоты ω_{kn}, ω_{km} не слишком близки к ω. При $\omega = 0$ мы возвращаемся к формуле (38.12).

[1]) Точнее — не должны быть настолько малыми, чтобы величины $a^{(1)}_{kn}$ перестали быть малыми по сравнению с единицей.

Во всех написанных здесь формулах подразумевается, что имеется только дискретный спектр невозмущенных уровней энергии. Они, однако, непосредственно обобщаются на случай наличия также и непрерывного спектра (причем речь попрежнему идет о возмущении состояний дискретного спектра), что достигается просто прибавлением к суммам по уровням дискретного спектра соответствующих интегралов по непрерывному спектру. При этом необходимо, чтобы в формулах (40.9), (40.11) знаменатели $\omega_{kn} \pm \omega$ были отличны от нуля при пробегании энергией $E_k^{(0)}$ всех значений не только дискретного, но и непрерывного спектров. Если, как это обычно имеет место, непрерывный спектр лежит выше всех уровней дискретного спектра, то, например, условие (40.10) должно быть дополнено условием

$$E_{\min}^{(0)} - E_n^{(0)} > \hbar\omega, \tag{40.12}$$

где $E_{\min}^{(0)}$ — энергия наиболее низкого уровня непрерывного спектра.

З а д а ч и

1. Определить изменение n-го и m-го решений уравнения Шредингера при наличии периодического возмущения (вида (40.6)) с частотой ω такой, что $E_m^{(0)} - E_n^{(0)} = \hbar(\omega + \varepsilon)$, где ε — малая величина.

Р е ш е н и е. Развитый в тексте метод здесь неприменим, так как коэффициент $a_{mn}^{(1)}$ (40.9) становится большим. Исходим снова из точных уравнений (40.3) с $V_{mk}(t)$ из (40.8). Очевидно, что наиболее существенный эффект возникает от тех членов в суммах в правой части уравнений (40.3), в которых зависимость от времени определяется малой частотой $\omega_{mn} - \omega$. Опуская все остальные члены, получим систему из двух уравнений

$$i\hbar\frac{da_m}{dt} = F_{mn}e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}a_n = F_{mn}e^{i\varepsilon t}a_n, \qquad i\hbar\frac{da_n}{dt} = F_{mn}^* e^{-i\varepsilon t}a_m.$$

Делаем подстановку

$$a_n e^{i\varepsilon t} = b_n$$

и получаем уравнения

$$i\hbar\dot{a}_m = F_{mn}b_n, \quad i\hbar(\dot{b}_n - i\varepsilon b_n) = F_{mn}^* a_m.$$

Исключая из них a_m, получим

$$\dot{b}_n - i\varepsilon\dot{b}_n + (1/\hbar^2)|F_{mn}|^2 b_n = 0.$$

В качестве двух независимых решений этих уравнений можно выбрать

$$a_n = Ae^{i\alpha_1 t}, \qquad a_m = -A\frac{\hbar\alpha_1}{F_{mn}^*}\,e^{i\alpha_2 t} \tag{1}$$

и

$$a_n = Be^{-i\alpha_2 t}, \qquad a_m = B\frac{\hbar\alpha_2}{F_{mn}^*}\,e^{-i\alpha_1 t}, \tag{2}$$

где A, B — постоянные (которые должны быть определены из условия

нормировки) и введены обозначения

$$\alpha_1 = -\varepsilon/2 + \Omega, \quad \alpha_2 = \varepsilon/2 + \Omega, \quad \Omega = \sqrt{\varepsilon^2/4 + |\eta|^2}, \quad \eta = F_{mn}/\hbar.$$

Таким образом, под влиянием возмущения функции $\Psi_n^{(0)}$, $\Psi_m^{(0)}$ перейдут в функции $a_n\Psi_n^{(0)} + a_m\Psi_m^{(0)}$ с a_n, a_m из (1) или (2).

Пусть в начальный момент времени ($t = 0$) система находилась в состоянии $\Psi_m^{(0)}$. Состояние системы в последующие моменты времени определяется линейной комбинацией двух полученных нами функций, обращающейся при $t = 0$ в $\Psi_m^{(0)}$:

$$\Psi = e^{i\varepsilon t/2}\Big(\cos\Omega t - \frac{i\varepsilon}{2\Omega}\sin\Omega t\Big)\Psi_m^{(0)} - \frac{i\eta^*}{\Omega}e^{-i\varepsilon t/2}\sin\Omega t\cdot\Psi_n^{(0)}. \tag{3}$$

Квадрат модуля коэффициента при $\Psi_n^{(0)}$ равен

$$\frac{|\eta|^2}{2\Omega^2}\left[1 - \cos(2\Omega t)\right]. \tag{4}$$

Он определяет вероятность нахождения системы в момент времени t в состоянии $\Psi_n^{(0)}$. Мы видим, что это есть периодическая функция с частотой 2Ω, меняющаяся в пределах от 0 до $|\eta|^2/\Omega^2$.

При $\varepsilon = 0$ (точный резонанс) вероятность (4) обращается в

$$(1/2)[1 - \cos(2|\eta|t)].$$

Она периодически меняется в пределах между 0 и 1; другими словами, система периодически переходит из состояния $\Psi_m^{(0)}$ в состояние $\Psi_n^{(0)}$.

§ 41. Переходы под влиянием возмущения, действующего в течение конечного времени

Предположим, что возмущение $V(t)$ действует всего лишь в течение некоторого конечного промежутка времени (или же, что $V(t)$ достаточно быстро затухает при $t \to \pm\infty$. Пусть перед началом действия возмущения (или в пределе при $t \to -\infty$) система находилась в n-м стационарном состоянии (дискретного спектра). В произвольный последующий момент времени состояние системы будет определяться функцией

$$\Psi = \sum_k a_{kn}\Psi_k^{(0)},$$

где в первом приближении

$$\begin{aligned} a_{kn} &= a_{kn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t} V_{kn}e^{i\omega_{kn}t}dt, \quad k \neq n, \\ a_{nn} &= 1 + a_{nn}^{(1)} = 1 - \frac{i}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t} V_{nn}\,dt; \end{aligned} \tag{41.1}$$

пределы интегрирования в (40.5) выбраны таким образом, чтобы при $t \to -\infty$ все $a_{kn}^{(1)}$ обращались в нуль. По истечении времени действия возмущения (или в пределе $t \to \infty$) коэффициенты a_{kn} принимают постоянные значения $a_{kn}(\infty)$, и система будет находиться в состоянии с волновой функцией

$$\Psi = \sum_k a_{kn}(\infty)\Psi_k^{(0)},$$

снова удовлетворяющей невозмущенному волновому уравнению, но отличной от первоначальной функции $\Psi_n^{(0)}$. Согласно общим правилам квадрат модуля коэффициента $a_{kn}(\infty)$ определяет вероятность системе иметь энергию $E_k^{(0)}$, т. е. оказаться в k-м стационарном состоянии.

Таким образом, под влиянием возмущения система может перейти из первоначального стационарного состояния в любое другое. Вероятность перехода из первоначального (i-го) в конечное (f-е) стационарное состояние равна [1])

$$w_{fi} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{+\infty} V_{fi}e^{i\omega_{fi}t}\,dt\right|^2. \tag{41.2}$$

Рассмотрим теперь возмущение, которое, раз возникнув, продолжает затем действовать неограниченно долго (оставаясь, разумеется, все время малым). Другими словами, стремится к нулю при $t \to -\infty$ и к конечному, отличному от нуля, пределу при $t \to \infty$. Формула (41.2) здесь непосредственно неприменима, так как стоящий в ней интеграл расходится. Эта расходимость, однако, с физической точки зрения несущественна и может быть легко устранена. Для этого напишем, интегрируя по частям:

$$a_{fi} = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} V_{fi}e^{i\omega_{fi}t}\,dt = -\frac{V_{fi}e^{i\omega_{fi}t}}{\hbar\omega_{fi}}\bigg|_{-\infty}^{t} + \int_{-\infty}^{t}\frac{\partial V_{fi}}{\partial t}\frac{e^{i\omega_{fi}t}}{\hbar\omega_{fi}}\,dt.$$

Значение первого члена на нижнем пределе исчезает, а на верхнем пределе формально совпадает с коэффициентами разложения в формуле (38.8) (наличие лишнего периодического множителя связано просто с тем, что a_{fi} — коэффициенты разложения

[1]) Для единообразия, условимся обозначать в дальнейшем (когда речь идет о вероятностях переходов) начальное и конечное состояния соответственно индексами i и f. Кроме того, условимся писать индексы у вероятностей перехода именно в порядке fi, в соответствии с порядком, принятым для индексов матричных элементов.

полной волновой функции Ψ, а c_{fi} в § 38 — коэффициенты разложения не зависящей от времени функции ψ). Поэтому ясно, что его предел при $t \to \infty$ определяет просто изменение первоначальной волновой функции $\Psi_i^{(0)}$ под влиянием «постоянной части» $V(+\infty)$ возмущения и не имеет, следовательно, отношения к переходам в другие состояния. Вероятность же перехода определяется квадратом второго члена и равна

$$w_{fi} = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial V_{fi}}{\partial t} e^{i\omega_{fi} t}\, dt \right|^2 . \tag{41.3}$$

Полученные формулы справедливы и в том случае, когда переход совершается из состояния дискретного в состояние непрерывного спектра. Разница состоит лишь в том, что речь идет при этом о вероятности перехода из заданного (i-го) состояния в состояния, находящиеся в интервале значений величин ν_f (см. конец § 38) от ν_f до $\nu_f + d\nu_f$, так что, например, формулу (41.2) надо написать в виде

$$dw_{if} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} V_{fi} e^{i\omega_{fi} t}\, dt \right|^2 d\nu_f . \tag{41.4}$$

Если возмущение $V(t)$ мало меняется за промежутки времени $\sim 1/\omega_{fi}$, то значение интеграла в (41.2) или в (41.3) будет очень малым. В пределе при сколь угодно медленном изменении приложенного возмущения вероятность всякого перехода с изменением энергии (т. е. с отличной от нуля частотой ω_{fi}) стремится к нулю. Итак, при достаточно медленном (*адиабатическом*) изменении приложенного возмущения система, находившаяся в некотором невырожденном стационарном состоянии, будет продолжать оставаться в том же состоянии (см. также § 53).

В обратном предельном случае очень быстрого, *внезапного*, включения возмущения производные $\partial V_{fi}/\partial t$ обращаются в бесконечность в «момент включения». В интеграле от $\dfrac{\partial V_{fi}}{\partial t} e^{i\omega_{fi} t}$ можно тогда вынести из-под знака интеграла сравнительно медленно меняющийся множитель $e^{i\omega_{fi} t}$, взяв его значение в этот момент. После этого интеграл сразу берется, и мы получаем

$$w_{fi} = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} . \tag{41.5}$$

Вероятности перехода при внезапных возмущениях могут быть найдены и в тех случаях, когда возмущение не является малым.

Пусть система находится в состоянии, описывающемся одной из собственных функций $\psi_i^{(0)}$ первоначального гамильтониана $\widehat{H}_0$. Если изменение гамильтониана происходит внезапно (т. е. за время, малое по сравнению с периодами $1/\omega_{fi}$ переходов из данного состояния i в другие), то волновая функция системы не успевает измениться и остается той же, что и до возмущения. Она, однако, уже не будет являться собственной функцией нового гамильтониана системы $\widehat{H}$, т. е. состояние $\psi_i^{(0)}$ не будет стационарным. Вероятности же w_{fi} перехода системы в какое-либо из новых стационарных состояний определяются, согласно общим правилам квантовой механики, коэффициентами разложения функции $\psi_i^{(0)}$ по собственным функциям ψ_f гамильтониана $\widehat{H}$:

$$w_{fi} = \left| \int \psi_i^{(0)} \psi_f^* \, dq \right|^2. \tag{41.6}$$

Покажем, каким образом эта общая формула переходит в формулу (41.5), если изменение гамильтониана $\widehat{V} = \widehat{H} - \widehat{H}_0$ является малым. Умножим уравнения

$$\widehat{H}_0 \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)}, \quad \widehat{H}^* \psi_f^* = E_f \psi_f^*$$

соответственно на ψ_f^* и $\psi_i^{(0)}$, проинтегрируем по dq и вычтем почленно одно из другого. Использовав также свойство самосопряженности оператора $\widehat{H}$, получим

$$(E_f - E_i^{(0)}) \int \psi_f^* \psi_i^{(0)} \, dq = \int \psi_f^* \widehat{V} \psi_i^{(0)} \, dq.$$

Если возмущение $\widehat{V}$ мало, то в первом приближении можно заменить E_f, близким к нему невозмущенным уровнем $E_f^{(0)}$, а волновую функцию ψ_f (в правой части равенства) — соответствующей функцией $\psi_f^{(0)}$. Тогда получим

$$\int \psi_f^* \psi_i^{(0)} \, dq = \frac{1}{\hbar \omega_{fi}} \int \psi_f^{(0)*} \widehat{V} \psi_i^{(0)} dq,$$

и формула (41.6) переходит в (41.5).

Задачи

1. На заряженный осциллятор, находящийся в основном состоянии, внезапно накладывается однородное электрическое поле. Определить вероятности перехода осциллятора в возбужденные состояния под влиянием этого возмущения.

Р е ш е н и е. Потенциальная энергия осциллятора в однородном поле (действующем на него с силой F) есть

$$U(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 - Fx = \frac{m\omega^2}{2}(x-x_0)^2 + \text{const},$$

(где $x_0 = F/m\omega^2$), т. е. снова имеет чисто осцилляторный вид (со смещенным положением равновесия). Поэтому волновые функции стационарных состояний возмущенного осциллятора суть $\psi_k(x-x_0)$, где $\psi_k(x)$ — осцилляторные функции (23.12); начальная же волновая функция есть $\psi_0(x)$ из (23.13). С помощью этих функций и выражения (23.11) для полиномов Эрмита находим

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^{(0)}\psi_k\,dx = \frac{(-1)^k}{\sqrt{2^k\pi k!}}e^{-\xi_0^2/2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi\xi_0}\frac{d^k}{d\xi^k}e^{-\xi^2+2\xi\xi_0}\,d\xi,$$

где введено обозначение $\xi_0 = x_0\sqrt{m\omega/\hbar}$. Стоящий здесь интеграл путем k-кратного интегрирования по частям приводится к интегралу

$$\xi_0^k\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp(-\xi^2+\xi\xi_0)\,d\xi = \xi_0^k\sqrt{\pi}\exp\frac{\xi_0^2}{4}.$$

В результате для искомой вероятности перехода (41.6) получим формулу

$$w_{k_0} = \frac{\overline{k}^k}{k!}e^{-\overline{k}}, \quad \overline{k} = \frac{\xi_0^2}{2} = \frac{F^2}{2m\hbar\omega^3}.$$

Как функция числа k она представляет собой распределение Пуассона со средним значением $\overline{k}$.

Случаю применимости теории возмущений соответствуют малые F такие, что $\overline{k} \ll 1$. Тогда вероятности возбуждения малы и быстро убывают с увеличением $\overline{k}$. Наибольшая из них $w_{10} \approx \overline{k}$.

В обратном случае больших F ($\overline{k} \gg 1$) возбуждение осциллятора происходит с подавляющей вероятностью: вероятность осциллятору остаться в нормальном состоянии есть $w_{00} = e^{-\overline{k}}$.

2. Ядро атома, находящегося в нормальном состоянии, испытывает внезапный толчок, в результате которого оно приобретает скорость v, длительность толчка τ предполагается малой как по сравнению с электронными периодами, так и по сравнению с a/v, где a — атомные размеры. Определить вероятность возбуждения атома под влиянием такого «встряхивания» (*А. Б. Мигдал*, 1939).

Р е ш е н и е. Переходим к системе отсчета K', движущейся вместе с ядром после удара. В силу условия $\tau \ll a/v$ ядро можно считать практически не сместившимся за время удара, так что координаты электронов в системе K' и в исходной системе K непосредственно после возмущения совпадают. Начальная волновая функция в системе K' есть

$$\psi_0' = \psi_0\exp\Big(-i\mathbf{q}\sum_a \mathbf{r}_a\Big), \quad \mathbf{q} = \frac{m\mathbf{v}}{\hbar},$$

где ψ_0 — волновая функция нормального состояния при неподвижном ядре, а суммирование в экспоненте производится по всем Z электронам в атоме.

Искомая вероятность перехода в k-е возбужденное состояние определяется теперь, согласно (41.6), формулой

$$w_{k_0} = \left|\langle k|\exp\Big(-i\mathbf{q}\sum_a \mathbf{r}_a\Big)|0\rangle\right|^2.$$

В частности, если $qa \ll 1$, то, разлагая экспоненциальный множитель под знаком интеграла и замечая, что интеграл от $\psi_k^*\psi_0$ обращается в нуль в силу ортогональности функций ψ_0 и ψ_k, получим

$$w_{k0} = \left|\langle k|\mathbf{q}\sum_a \mathbf{r}_a|0\rangle\right|^2.$$

3. Определить полную вероятность возбуждения и ионизации атома водорода при внезапном «встряхивании» (см. предыдущую задачу).

Р е ш е н и е. Искомую вероятность можно вычислить как разность

$$1 - w_{00} = 1 - \left|\int \psi_0^2 e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}\, dV\right|^2,$$

где w_{00} — вероятность атому остаться в основном состоянии ($\psi_0 = (\pi a^3)^{-1/2}e^{-r/a}$ — волновая функция основного состояния атома водорода; a — боровский радиус). Вычислив интеграл, получим

$$1 - w_{00} = 1 - \frac{1}{\left(1+\frac{1}{4}q^2a^2\right)^4}.$$

В предельном случае $qa \ll 1$ эта вероятность стремится к нулю как $1 - w_{00} \approx q^2a^2$, а при $qa \gg 1$ — к единице как $1 - w_{00} \approx 1 - (2/qa)^8$.

4. Определить вероятность вылета электрона из K-оболочки атома с большим атомным номером Z при β-распаде ядра. Скорость β-частицы предполагается большой по сравнению со скоростью K-электрона (*А. Б. Мигдал*, 1941; *Е. Л. Фейнберг*, 1939).

Р е ш е н и е [1]). В указанных условиях длительность прохождения β-частицы через K-оболочку мала по сравнению с периодом обращения электрона, так что изменение заряда ядра можно считать мгновенным. Роль возмущения играет при этом изменение $V = 1/r$ поля ядра при малом (1 по сравнению с Z) изменении его заряда. Согласно (41.5) вероятность перехода одного из двух электронов K-оболочки с энергией $E_0 = -Z^2/2$ [2]) в состояние непрерывного спектра с энергией $E = k^2/2$ в интервале $dE = k\,dk$ есть

$$dw = 2\frac{4|V_{0k}|^2}{(k^2+Z^2)^2}\,dk.$$

В интеграле, определяющем матричный элемент V_{0k}, существенна область близких ($\sim 1/Z$) расстояний от ядра, в которой для волновой функции состояния непрерывного спектра тоже можно пользоваться водородоподобным выражением. Конечное состояние электрона должно иметь момент $l = 0$ (совпадающий с моментом начального состояния). С помощью функции R_{10} и нормированной по шкале $k/2\pi$ функции R_{k0}, полученных в § 36,

[1]) В задачах 4 и 5 пользуемся атомными единицами.

[2]) Здесь и ниже используется водородоподобность состояния K-электронов (см. § 74).

и формулы (f.3) математических дополнений найдем [1])

$$\left(\frac{1}{r}\right)_{0k} = \frac{4\sqrt{2\pi k}}{1-e^{-2\pi Z/k}} \frac{(1+ik/Z)^{iZ/k}(1-ik/Z)^{-iZ/k}}{1+k^2/Z^2}$$

и, поскольку

$$|(1+i\alpha)^{i/\alpha}|^2 = \exp\Big(-2\frac{\operatorname{arctg}\alpha}{\alpha}\Big),$$

окончательно получим

$$dw = \frac{2^7}{Z^4(1+k^2/Z^2)^4} f\Big(\frac{k}{Z}\Big)\, k\, dk,$$

где введено обозначение

$$f(\alpha) = \frac{1}{1-e^{-2\pi/\alpha}} \exp\Big(-4\frac{\operatorname{arctg}\alpha}{\alpha}\Big).$$

Предельные значения функции $f(\alpha)$:

$$f = e^{-4} \text{ при } \alpha \ll 1, \quad f = \alpha/2\pi \text{ при } \alpha \gg 1.$$

Полная вероятность ионизации K-оболочки получается интегрированием dw по всем энергиям вылетающего электрона. Численный расчет дает $w = 0{,}65Z^{-2}$.

5. Определить вероятность вылета электрона из K-оболочки атома с большим Z при α-распаде ядра. Скорость α-частицы мала по сравнению со скоростью K-электрона, но время ее выхода из ядра мало по сравнению со временем обращения электрона (*А. Б. Мигдал*, 1941; *J. Levinger*, 1953).

Р е ш е н и е. После вылета α-частицы действующее на электрон возмущение имеет адиабатический характер. Поэтому искомый эффект определяется в основном временем, близким к нарушающему адиабатичность «моменту включения» возмущения, когда α-частица, выйдя из ядра и двигаясь как свободная, находится еще на расстояниях, малых по сравнению с радиусом K-орбиты. Роль возмущения V, вызывающего ионизацию атома, играет при этом отклонение совместного поля ядра и α-частицы от чисто кулонова поля Z/r. Дипольный момент двух частиц с атомными весами 4 и $A-4$ и зарядами 2 и $Z-2$, находящимися на расстоянии vt друг от друга (v — относительная скорость ядра и α-частицы), равен

$$\frac{2(A-4)-(Z-2)4}{A} vt = \frac{2(A-2Z)}{A} vt.$$

Поэтому дипольный член поля ядра и α-частицы есть [2])

$$V = \frac{2(A-2Z)}{A} vt \frac{z}{r^3},$$

где ось z направлена вдоль скорости $\mathbf{v}$. Матричный элемент этого возмущения сводится к матричному элементу от z: взяв матричный элемент от уравнения движения электрона $\ddot{z} = -Zz/r^3$, получим

$$\left(\frac{z}{r^3}\right)_{0k} = \frac{(E-E_0)^2}{Z} z_{0k}.$$

[1]) При вычислении удобно пользоваться кулоновыми единицами, перейдя затем к атомным единицам в окончательном результате.

[2]) Если разность $A-2Z$ мала, может оказаться необходимым учет также и следующего, квадрупольного члена.

Искомая вероятность перехода одного из двух электронов K-оболочки равна, согласно (41.2),

$$dw = 2\left|\int_0^\infty V_{0k} e^{i(E_0 - E)t}\, dt\right|^2 dk = \frac{8(A-2Z)^2 v^2}{A^2 Z^2} |z_{0k}|^2 \frac{dk}{2\pi}$$

(для вычисления интеграла вводим в подынтегральное выражение дополнительный затухающий множитель $e^{-\lambda t}$ ($\lambda > 0$), после чего в получающемся результате полагаем $\lambda \to 0$). Для вычисления матричного элемента от $z = r\cos\theta$ замечаем, что поскольку орбитальный момент в начальном состоянии $l = 0$, то $\cos\theta$ имеет отличный от нуля матричный элемент лишь для перехода в состояние с $l = 1$; при этом

$$|(\cos\theta)_{01}|^2 = \frac{1}{3}, \quad |z_{0k}|^2 = \frac{1}{3}|r_{0k}|^2.$$

Вычисляя r_{0k} с помощью радиальных функций R_{00} и R_{k1}, получим в результате

$$dw = \frac{2^{11}(A-2Z)^2 v^2}{3A^2 Z^6 (1 + k^2/Z^2)^5} f\left(\frac{k}{Z}\right) k\, dk$$

(функция f определена в задаче 4).

§ 42. Переходы под влиянием периодического возмущения

Другого рода результаты получаются для вероятности перехода в состояния непрерывного спектра, происходящего под влиянием периодического возмущения. Предположим, что в некоторый начальный момент времени $t = 0$ система находится в i-м стационарном состоянии дискретного спектра. Частоту ω периодического возмущения будем предполагать такой, что

$$\hbar\omega > E_{\min} - E_i^{(0)}, \tag{42.1}$$

где $E_{\min}$ — значение энергии, с которого начинается непрерывный спектр.

Из результатов § 40 заранее очевидно, что основную роль будут играть состояния непрерывного спектра со значениями энергии E_f в непосредственной близости к «резонансной» энергии $E_i^{(0)} + \hbar\omega$, т. е. такие, для которых разность $\omega_{fi} - \omega$ мала. По этой же причине в матричных элементах возмущения (40.8) достаточно рассматривать только первый член (с близкой к нулю частотой $\omega_{fi} - \omega$). Подставляя этот член в (40.5) и интегрируя, получим

$$a_{fi} = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_{fi}(t)\, dt = -F_{fi}\frac{\exp[i(\omega_{fi} - \omega)t] - 1}{\hbar(\omega_{fi} - \omega)}. \tag{42.2}$$

Нижний предел интегрирования выбран таким образом, чтобы при $t = 0$ было $a_{fi} = 0$ в соответствии с поставленным начальным условием.

Для квадрата модуля a_{fi} отсюда находим

$$|a_{fi}|^2 = |F_{fi}|^2 \frac{4\sin^2 \dfrac{\omega_{fi} - \omega}{2} t}{\hbar^2 (\omega_{fi} - \omega)^2}. \tag{42.3}$$

Легко видеть, что при больших t стоящая здесь функция может быть представлена как пропорциональная t.

Для этого замечаем, что имеет место следующая формула:

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi t \alpha^2} = \delta(\alpha). \tag{42.4}$$

Действительно, при $\alpha \neq 0$ написанный предел равен нулю, а при $\alpha = 0$ имеем $\dfrac{\sin^2 \alpha t}{t\alpha^2} = t$, так что предел равен бесконечности. Интегрируя же по $d\alpha$ в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ (делаем подстановку $\alpha t = \xi$), получим

$$\frac{1}{\pi} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{t\alpha^2}\, d\alpha = \frac{1}{\pi} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2}\, d\xi = 1.$$

Таким образом, функция, стоящая в левой части равенства (42.4), действительно удовлетворяет всем требованиям, определяющим δ-функцию.

Соответственно этой формуле мы можем написать при больших t

$$|a_{fi}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |F_{fi}|^2 \pi t \delta\Big(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}\Big)$$

или, подставив $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i^{(0)}$ и воспользовавшись тем, что $\delta(ax) = \delta(x)/a$:

$$|a_{fi}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i^{(0)} - \hbar\omega) t.$$

Выражение $|a_{fi}|^2 d\nu_f$ есть вероятность перехода из первоначального состояния в состояния, находящиеся в заданном интервале $d\nu_f$. Мы видим, что при больших t она оказывается пропорциональной истекшему с момента $t = 0$ промежутку

времени. Вероятность же dw_{fi} перехода в течение единицы времени равна [1])

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}|F_{fi}|^2\delta(E_f - E_i^{(0)} - \hbar\omega)\,d\nu_f. \tag{42.5}$$

В соответствии с тем, что и ожидалось, она отлична от нуля лишь для переходов в состояния с энергией $E_f = E_i^{(0)} + \hbar\omega$. Если энергетические уровни непрерывного спектра не вырождены, так что под ν_f можно понимать значения одной только энергии, то весь «интервал» состояний $d\nu_f$ сводится к одному состоянию с энергией $E = E_i^{(0)} + \hbar\omega$, и вероятность перехода в это состояние есть

$$w_{Ei} = \frac{2\pi}{\hbar}|F_{Ei}|^2. \tag{42.6}$$

Методически поучителен также и другой способ вывода формулы (42.5), в котором периодическое возмущение предполагается включающимся не в дискретный момент $t = 0$, а медленно нарастает от $t = -\infty$ по экспоненциальному закону $e^{\lambda t}$ с положительной постоянной λ, которую затем устремляют к нулю (*адиабатическое включение*). Соответственно и начальное условие $a_{fi} = 0$ ставится при этом в момент $t = -\infty$. Матричный элемент возмущения имеет теперь вид

$$V_{fi} = F_{fi}e^{i(\omega_{fi}-\omega)t+\lambda t},$$

и вместо (42.2) пишем

$$a_{fi} = -\frac{i}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t} V_{fi}(t)\,dt - F_{fi}\frac{\exp[i(\omega_{fi}-\omega)t+\lambda t]}{\hbar(\omega_{fi}-\omega-i\lambda)}. \tag{42.7}$$

Отсюда

$$|a_{fi}|^2 = \frac{1}{\hbar^2}|F_{fi}|^2\frac{e^{2\lambda t}}{(\omega_{fi}-\omega)^2+\lambda^2}.$$

Вероятность же перехода в единицу времени определяется производной

$$\frac{d}{dt}|a_{fi}|^2 = 2\lambda|a_{fi}|^2.$$

Теперь замечаем, что имеет место формула

$$\lim_{\lambda\to 0}\frac{\lambda}{\pi(\alpha^2+\lambda^2)} = \delta(\alpha), \tag{42.8}$$

[1]) Легко проверить, что при учете опущенного второго члена в (40.8) получились бы дополнительные выражения, которые, будучи поделены на t, стремятся при $t \to +\infty$ к нулю.

справедливая в том же смысле, что и (42.4). С ее помощью находим, переходя к пределу $\lambda \to 0$:

$$\frac{d}{dt}|a_{fi}|^2 \to \frac{2\pi}{\hbar^2}|F_{fi}|^2\delta(\omega_{fi}-\omega),$$

и мы вновь возвращаемся к формуле (42.5).

§ 43. Переходы в непрерывном спектре

Одним из важнейших применений теории возмущений является вычисление вероятности перехода в непрерывном спектре под влиянием постоянного (не зависящего от времени) возмущения. Мы уже упоминали, что состояния непрерывного спектра практически всегда вырождены. Выбрав определенным образом совокупность невозмущенных волновых функций, соответствующих некоторому данному уровню энергии, мы можем поставить задачу следующим образом: известно, что в начальный момент времени система находилась в одном из этих состояний; требуется определить вероятность перехода в другое состояние той же энергии. Для переходов из начального состояния i в состояния в интервале между ν_f и $\nu_f + d\nu_f$ имеем непосредственно из (42.5) (полагая $\omega = 0$ и меняя обозначения)

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{fi}|^2\delta(E_f - E_i)\,d\nu_f. \tag{43.1}$$

Это выражение, как и следовало, отлично от нуля лишь при $E_f = E_i$: под влиянием постоянного возмущения переходы происходят лишь между состояниями с одинаковой энергией. Необходимо отметить, что для переходов из состояний непрерывного спектра величина dw_{fi} не может рассматриваться непосредственно как вероятность перехода; она даже не обладает соответствующей размерностью $(1/c)$. Выражение (43.1) изображает число переходов в единицу времени, причем его размерность зависит от выбранного способа нормировки волновых функций непрерывного спектра[1]).

Вычислим возмущенную волновую функцию, которая до начала действия возмущения совпадает с исходной невозмущенной

[1]) К категории явлений, охватываемых излагаемой теорией, относятся, например, различные столкновения; при этом система в начальном и конечном состояниях представляет собой совокупность свободных частиц, а роль возмущения играет взаимодействие между ними. При надлежащей нормировке волновых функций величина (43.1) может оказаться при этом сечением столкновений (см. § 126).

функцией $\psi_i^{(0)}$. Следуя указанному в конце предыдущего параграфа способу, будем рассматривать возмущение как включаемое адиабатически по закону $e^{\lambda t}$ с $\lambda \to 0$. Согласно формуле (42.7) (в которой полагаем $\omega = 0$ и меняем обозначения) имеем

$$a_{fi}^{(1)} = V_{fi} \frac{\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t + \lambda t\right\}}{E_i - E_f + i\lambda}. \tag{43.2}$$

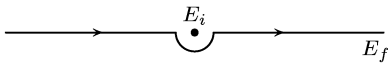
Возмущенная волновая функция имеет вид

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \int a_{fi}^{(1)} \Psi_f^{(0)}\, d\nu_f,$$

где интегрирование производится по всему непрерывному спектру [1]). Подставив сюда (43.2), находим

$$\Psi_i = \left[\psi_i^{(0)} + \int V_{fi}\psi_f^{(0)} \frac{d\nu_f}{E_i - E_f + i0}\right] \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_i t\right). \tag{43.3}$$

В пределе $\lambda \to 0$ множитель $e^{\lambda t}$ заменен единицей. Член же $+i0$ (означающий предел $i\lambda$ при стремлении к нулю положительной величины λ) определяет способ интегрирования по переменной E_f, дифференциал которой входит как множитель в $d\nu_f$ (наряду с дифференциалами других величин, характеризующих состояния непрерывного спектра). Без члена $i\lambda$ подынтегральное выражение в (43.3) имело бы полюс при $E_f = E_i$, вблизи которого интеграл расходился бы. Член $i\lambda$ смещает этот полюс в верхнюю полуплоскость комплексного переменного E_f. После перехода к пределу $\lambda \to 0$ полюс снова возвращается на вещественную ось, но мы знаем теперь, что путь интегрирования должен обходить полюс снизу:



(43.4)

Временной множитель в (43.3) показывает, что эта функция относится, как и следовало, к той же энергии E_i, что и начальная невозмущенная функция. Другими словами, функция

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \int \frac{V_{fi}}{E_i - E_f + i0}\psi_f^{(0)}\, d\nu_f \tag{43.5}$$

[1]) Если имеется также и дискретный спектр, то в этой и следующих формулах к интегралу надо добавить соответствующую сумму по состояниям дискретного спектра.

удовлетворяет уравнению Шредингера

$$(\widehat{H}_0 + \widehat{V})\psi_i = E_i\psi_i.$$

В связи с этим естественно, что это выражение в точности соответствует формуле (38.8)[1]).

Произведенные выше вычисления соответствуют первому приближению теории возмущений. Нетрудно вычислить и второе приближение. Для этого надо вывести формулу следующего приближения для Ψ_i, что легко сделать, воспользовавшись методом § 38 (зная теперь способ, которым должны браться «расходящиеся» интегралы). Простое вычисление приводит к формуле

$$\Psi_i = \left\{\psi_i^{(0)} + \int\left[V_{fi} + \int \frac{V_{f\nu}V_{\nu i}}{E_i - E_\nu + i0}d\nu\right]\frac{\psi_f^{(0)}\,d\nu_f}{E_i - E_f + i0}\right\}\exp\Big(-\frac{i}{\hbar}E_i t\Big).$$

Сравнивая это выражение с формулой (43.3), мы можем написать соответствующую формулу для вероятности (точнее, для числа переходов) непосредственно по аналогии с (43.1):

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|V_{fi} + \int \frac{V_{f\nu}V_{\nu i}}{E_i - E_\nu + i0}\,d\nu\right|^2 \delta(E_i - E_f)\,d\nu_f. \qquad (43.6)$$

Может оказаться, что матричный элемент V_{fi} для рассматриваемого перехода обращается в нуль. Тогда эффект первого приближения вообще отсутствует и выражение (43.6) сводится к

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\int \frac{V_{f\nu}V_{\nu i}}{E_i - E_\nu}\,d\nu\right|^2 \delta(E_f - E_i)\,d\nu_f, \qquad (43.7)$$

при применениях этой формулы точка $E_\nu = E_i$ не является обычно полюсом подынтегрального выражения; тогда способ интегрирования по dE_ν вообще не существен и его можно производить непосредственно вдоль вещественной оси.

О состояниях ν, для которых $V_{f\nu}$ и $V_{\nu i}$ отличны от нуля, часто говорят, как о *промежуточных* для перехода $i \to f$. Наглядно можно сказать, что этот переход осуществляется как бы в два этапа: $i \to \nu$ и $\nu \to f$ (разумеется, однако, такому описанию не следует придавать буквального смысла). Может оказаться, что переход $i \to f$ возможен не через одно, а лишь через несколько последовательных промежуточных состояний. Формула (43.7)

[1]) Способ взятия интеграла в (43.5) можно установить, исходя из требования, чтобы асимптотическое выражение для ψ_i на больших расстояниях содержало лишь расходящуюся, но не сходящуюся волну (см. § 136).

непосредственно обобщается на такие случаи. Так, если необходимы два промежуточных состояния, то

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\int \frac{V_{f\nu'}V_{\nu'\nu}V_{\nu i}}{(E_i - E_{\nu'})(E_i - E_\nu)}\,d\nu\,d\nu'\right|^2 \delta(E_f - E_i)\,d\nu_f. \quad (43.8)$$

Наконец, для уяснения математического смысла интегралов, взятых по пути вида (43.4), укажем формулу

$$\int \frac{f(x)\,dx}{x - a - i0} = \text{⨍} \frac{f(x)\,dx}{x - a} + i\pi f(a), \quad (43.9)$$

где интегрирование производится по отрезку вещественной оси, включающему в себя точку $x = a$. Действительно, производя обход полюса $x = a$ по полуокружности (радиуса ρ), найдем, что весь интеграл равен сумме интегралов по вещественной оси от нижнего предела до $a - \rho$ и от $a + \rho$ до верхнего предела и (умноженного на $i\pi$) вычета подынтегрального выражения в полюсе. В пределе $\rho \to 0$ интегралы по вещественной оси складываются в интеграл по всему отрезку, понимаемый в смысле главного значения (что и отмечено перечеркнутым знаком интегрирования), и мы приходим к (43.9). Эту формулу записывают также и в символическом виде

$$\frac{1}{x - a - i0} = P\frac{1}{x - a} + i\pi\delta(x - a); \quad (43.10)$$

символ P означает, что при интегрировании функции $f(x)/(x - a)$ должно быть взято главное значение интеграла.

§ 44. Соотношение неопределенности для энергии

Рассмотрим систему, состоящую из двух слабовзаимодействующих частей. Предположим, что в некоторый момент времени известно, что эти части обладают определенными значениями энергии, которые мы обозначим соответственно как E и ε. Пусть через некоторый интервал времени Δt производится снова измерение энергии; оно дает некоторые значения E', ε', вообще говоря, отличные от E, ε. Легко определить, каков порядок величины наиболее вероятного значения разности $E' + \varepsilon' - E - \varepsilon$, которая будет обнаружена в результате измерения.

Согласно формуле (42.3) (с $\omega = 0$) вероятность перехода системы (за время t) под влиянием не зависящего от времени возмущения из состояния с энергией E в состояние с энергией E' пропорциональна

$$\left(\sin^2\frac{E' - E}{2\hbar}t\right)\Big/(E' - E)^2.$$

Отсюда видно, что наиболее вероятное значение разности $E'-E$ порядка величины $\hbar/t$.

Применив этот результат к рассматриваемому нами случаю (возмущением является взаимодействие между частями системы), мы получим соотношение

$$|E+\varepsilon-E'-\varepsilon'|\Delta t\sim\hbar. \tag{44.1}$$

Таким образом, чем меньше интервал времени Δt, тем большее изменение энергии будет обнаружено. Существенно, что его порядок величины $\hbar/\Delta t$ не зависит от величины возмущения.

Определяемое соотношением (44.1) изменение энергии будет обнаружено даже при сколь угодно слабом взаимодействии между обеими частями системы. Этот результат является чисто квантовым и имеет глубокий физический смысл. Он показывает, что в квантовой механике закон сохранения энергии может быть проверен посредством двух измерений лишь с точностью до величины порядка $\hbar/\Delta t$, где Δt — интервал времени между измерениями.

О соотношении (44.1) часто говорят, как о соотношении неопределенности для энергии. Необходимо, однако, подчеркнуть, что его смысл существенно отличается от смысла соотношения неопределенности $\Delta p\Delta x\sim\hbar$ для координаты и импульса. В последнем Δp и Δx — неопределенности в значениях импульса и координаты в один и тот же момент; оно показывает, что эти две величины вообще не могут иметь одновременно строго определенных значений.

Энергии же E, ε, напротив, могут быть измерены в каждый данный момент времени с любой точностью. Величина $(E+\varepsilon)-(E'+\varepsilon')$ в (44.1) есть разность двух точно измеренных значений энергии $E+\varepsilon$ в два различных момента времени, а отнюдь не неопределенность в значении энергии в определенный момент времени.

Если рассматривать E как энергию некоторой системы, а ε — как энергию «измерительного прибора», то мы можем сказать, что энергия взаимодействия между ними может быть учтена лишь с точностью до $\hbar/\Delta t$. Обозначим через $\Delta E,\Delta\varepsilon,\ldots$ погрешности в измерениях соответствующих величин. В благоприятном случае, когда ε, ε' известны точно ($\Delta\varepsilon=\Delta\varepsilon'=0$), имеем

$$\Delta(E-E')\sim\frac{\hbar}{\Delta t}. \tag{44.2}$$

Из этого соотношения можно вывести важные следствия относительно измерения импульса. Процесс измерения импульса частицы (будем говорить для определенности об электроне)

включает в себя столкновение электрона с некоторой другой («измерительной») частицей, импульсы которой до и после столкновения могут считаться известными точно[1]). Если применить к этому столкновению закон сохранения импульса, то мы получим три уравнения (три компоненты одного векторного уравнения) с шестью неизвестными — компонентами импульса электрона до и после столкновения. Для увеличения числа уравнений можно произвести ряд последовательных столкновений электрона с «измерительными» частицами и применить закон сохранения импульса к каждому из них. При этом, однако, увеличивается и число неизвестных (импульсы электрона между столкновениями), и легко сообразить, что при любом числе столкновений число неизвестных будет превышать на три число уравнений. Поэтому для измерения импульса электрона необходимо привлечь, наряду с законом сохранения импульса, также и закон сохранения энергии в каждом столкновении. Последний, однако, может быть применен, как мы видели, лишь с точностью до величины порядка $\hbar/\Delta t$, где Δt — время между началом и концом рассматриваемого процесса.

Для упрощения дальнейших рассуждений удобно рассмотреть идеализированный мысленный эксперимент, в котором «измерительной частицей» является идеально отражающее плоское зеркало; тогда играет роль лишь одна компонента импульса, перпендикулярная к плоскости зеркала. Для определения импульса P частицы законы сохранения импульса и энергии дают уравнения

$$p' + P' - p - P = 0, \tag{44.3}$$

$$|\varepsilon' + E' - \varepsilon - E| \sim \frac{\hbar}{\Delta t} \tag{44.4}$$

(P, E — импульс и энергия частицы; p, ε — тоже для зеркала; величины без и со штрихами относятся соответственно к моментам до и после столкновения). Величины p, p', ε, ε', относящиеся к «измерительной частице», могут рассматриваться как известные точно, т. е. их погрешности равны нулю. Тогда для погрешностей в остальных величинах имеем из написанных уравнений

$$\Delta P = \Delta P', \quad |\Delta E' - \Delta E| \sim \frac{\hbar}{\Delta t}.$$

Но

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial P}\Delta P = v\Delta P,$$

[1]) Для производимого здесь анализа несущественно, каким образом становится известной энергия «измерительной» частицы.

где v — скорость электрона (до столкновения), и аналогично

$$\Delta E' = v'\Delta P' = v'\Delta P.$$

Поэтому получаем

$$|(v'_x - v_x)\Delta P_x| \sim \frac{\hbar}{\Delta t}. \tag{44.5}$$

Мы приписали здесь индексы x у скоростей и импульса, с целью подчеркнуть, что это соотношение относится к каждой из их компонент в отдельности.

Это и есть искомое соотношение. Оно показывает, что измерение импульса электрона (при заданной степени точности ΔP) неизбежно связано с изменением его скорости (т. е. и самого импульса).

Это изменение тем больше, чем короче длится самый процесс измерения. Изменение скорости может быть сделано сколь угодно малым лишь при $\Delta t \to \infty$, но измерения импульса, длящиеся в течение большого времени, вообще могут иметь смысл лишь для свободной частицы. Здесь в особенности ярко проявляется неповторимость измерения импульса через короткие промежутки времени и «двуликая» природа измерения в квантовой механике — необходимость различать между измеряемым значением величины и значением, создаваемым в результате процесса измерения[1]).

К приведенному в начале этого параграфа выводу, основанному на теории возмущений, можно подойти с другой точки зрения, применив его к распаду системы, происходящему под влиянием какого-либо возмущения. Пусть E_0 есть некоторый уровень энергии системы, вычисленный при полном пренебрежении возможностью ее распада. Обозначим *продолжительность жизни* этого состояния системы через τ, т. е. величину, обратную вероятности распада в единицу времени. Тогда тем же способом найдем, что

$$|E_0 - E - \varepsilon| \sim \hbar/\tau, \tag{44.6}$$

где E, ε — энергии обеих частей, на которые распалась система. Но по сумме $E + \varepsilon$ можно судить об энергии системы до распада. Поэтому полученное соотношение показывает, что энергия способной к распаду системы в некотором *квазистационарном* состоянии может быть определена лишь с точностью до величины порядка $\hbar/\tau$. Эту величину обычно называют *шириной* Γ уровня. Таким образом,

$$\Gamma \sim \hbar/\tau. \tag{44.7}$$

[1]) Соотношение (44.5), как и выяснение физического смысла соотношения неопределенности для энергии, принадлежит *Н. Бору* (1928).

§ 45. Потенциальная энергия как возмущение

Особого рассмотрения заслуживает случай, когда в качестве возмущения может рассматриваться полная потенциальная энергия частицы во внешнем поле. Невозмущенное уравнение Шредингера есть тогда уравнение свободного движения частицы

$$\Delta\psi^{(0)} + k^2\psi^{(0)} = 0, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar} \tag{45.1}$$

и имеет решениями плоские волны. Энергетический спектр свободного движения непрерывен, так что мы имеем дело со своеобразным случаем теории возмущений в непрерывном спектре. Решение задачи удобнее получить здесь непосредственно, не прибегая к общим формулам.

Уравнение для поправки $\psi^{(1)}$ первого приближения к волновой функции гласит:

$$\Delta\psi^{(1)} + k^2\psi^{(1)} = \frac{2mU}{\hbar^2}\psi^{(0)} \tag{45.2}$$

(U — потенциальная энергия). Решение этого уравнения, как известно из электродинамики, может быть написано в виде «запаздывающих потенциалов», т. е. в виде [1])

$$\psi^{(1)}(x,y,z) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \psi^{(0)}U(x',y',z')e^{ikr}\frac{dV'}{r}, \qquad dV' = dx'\,dy'\,dz', \quad r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2. \tag{45.3}$$

Выясним, каким условиям должно удовлетворять поле U для того, чтобы его можно было рассматривать как возмущение. Условие применимости теории возмущений заключается в требовании $\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$. Пусть a есть порядок величины размеров области пространства, в котором поле заметно отличается от нуля. Предположим сначала, что энергия частицы настолько мала, что ak меньше или порядка единицы. Тогда множитель e^{ikr} в подынтегральном выражении в (45.3) несуществен при оценке порядка величины, и весь интеграл будет порядка $\psi^{(0)}|U|a^2$, так что $\psi^{(1)} \sim (ma^2|U|/\hbar^2)\psi^{(0)}$, и мы получаем условие

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad \text{при } ka \lesssim 1. \tag{45.4}$$

[1]) Это есть частный интеграл уравнения (45.2), к которому может быть прибавлено еще любое решение уравнения без правой части (т. е. невозмущенного уравнения (45.1)).

Отметим, что выражение $\hbar^2/ma^2$ имеет простой физический смысл — это есть порядок величины кинетической энергии, которой обладала бы частица, заключенная в объеме с линейными размерами a (поскольку, согласно соотношению неопределенности, ее импульс был бы $\sim \hbar/a$).

Рассмотрим, в частности, потенциальную яму настолько неглубокую, что для нее выполняется условие (45.4). Легко видеть, что в такой яме не существует отрицательных уровней энергии (*R. Peierls*, 1929); мы видели это уже в задаче к § 33 для частного случая сферически-симметричной ямы. Действительно, при $E = 0$ невозмущенная волновая функция сводится к постоянной, которую можно условно принять равной единице: $\psi^{(0)} = 1$. Поскольку $\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$, то ясно, что волновая функция движения в яме, $\psi = 1 + \psi^{(1)}$, нигде не обращается в нуль; собственная же функция, не имеющая узлов, относится к нормальному состоянию, так что $E = 0$ остается наименьшим возможным значением энергии частицы.

Таким образом, если яма недостаточно глубока, то возможно только инфинитное движение частицы — частица не может «захватиться» ямой. Обратим внимание на то, что этот результат имеет специфически квантовый характер — в классической механике частица может совершать финитное движение в любой потенциальной яме.

Необходимо подчеркнуть, что все сказанное относится только к трехмерной яме. В одно- и двумерной яме (т. е. в которой поле есть функция только от одной или двух координат) всегда имеются уровни отрицательной энергии (см. задачи к этому параграфу). Это связано с тем, что в одно- и двумерном случаях рассматриваемая теория возмущений вообще неприменима при равной нулю (или очень малой) энергии E [1]).

В случае больших энергий, когда $ka \gg 1$, множитель e^{ikr} в подынтегральном выражении играет существенную роль, сильно уменьшая величину интеграла. Решение (45.3) может быть

[1]) В двумерном случае $\psi^{(1)}$ выражается (как известно из теории двумерного волнового уравнения) в виде аналогичного (45.3) интеграла, в котором вместо $\dfrac{e^{ikr}}{r}dx'\,dy'\,dz'$ стоит $i\pi H_0^{(1)}(kr)dx'\,dy'$ ($H_0^{(1)}$ — функция Ганкеля), а $r = \sqrt{(x'-x)^2+(y'-y)^2}$. При $k \to 0$ функция Ганкеля, а с нею и весь интеграл стремятся логарифмически к бесконечности.

Аналогично, в одномерном случае под знаком интеграла, определяющего $\psi^{(1)}$, стоит $2\pi i\dfrac{e^{ikr}}{k}dx'$ (где $r = |x'-x|$) и при $k \to 0$ $\psi^{(1)}$ стремится к бесконечности, как $1/k$.

в этом случае преобразовано к другому виду, для вывода которого, однако, удобнее обратиться непосредственно к уравнению (45.2). Выберем направление невозмущенного движения в качестве оси x; тогда невозмущенная волновая функция имеет вид $\psi^{(0)} = e^{ikx}$ (постоянный множитель условно полагаем равным единице). Ищем решение уравнения

$$\Delta\psi^{(1)} + k^2\psi^{(1)} = \frac{2m}{\hbar^2}Ue^{ikx}$$

в виде $\psi^{(1)} = e^{ikx}f$, причем ввиду предполагаемой большой величины k достаточно сохранить в $\Delta\psi^{(1)}$ только те члены, в которых дифференцируется (хотя бы один раз) множитель e^{ikx}. Тогда мы получим для f уравнение

$$2ik\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{2mU}{\hbar^2},$$

откуда

$$\psi^{(1)} = e^{ikx}f = -\frac{im}{\hbar^2 k}e^{ikx}\int U\,dx. \tag{45.5}$$

Оценка этого интеграла дает $|\psi^{(1)}| \sim m|U|a/\hbar^2 k$, так что условием применимости теории возмущений в этом случае будет

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2}ka = \frac{\hbar v}{a}, \quad ka \gg 1 \tag{45.6}$$

($v = k\hbar/m$ — скорость частицы). Обратим внимание на то, что это условие — более слабое, чем (45.4). Поэтому, если можно рассматривать поле как возмущение при малых энергиях частицы, то это во всяком случае возможно и при больших энергиях, между тем как обратное, вообще говоря, не имеет места[1]).

Применимость развитой здесь теории возмущений к кулонову полю требует особого рассмотрения. В поле $U = \alpha/r$ нельзя выделить конечной области пространства, вне которой U было бы значительно меньше, чем внутри нее. Искомое условие можно получить, написав в (45.6) переменное расстояние r вместо параметра a; это приводит к неравенству

$$\frac{\alpha}{\hbar v} \ll 1. \tag{45.7}$$

[1]) В одномерном случае условие применимости теории возмущений дается неравенством (45.6) при всех ka. Вывод условия (45.4), проведенный выше для трехмерного случая, в одномерном случае невозможен ввиду отмеченной в примеч. на с. 204 расходимости построенной таким способом функции $\psi^{(1)}$.

Таким образом, при больших энергиях частицы кулоново поле можно рассматривать как возмущение[1]).

Наконец, выведем формулу, приближенно определяющую волновую функцию частицы с энергией E, везде значительно превышающей потенциальную энергию U (выполнения каких-либо других условий при этом не требуется). В первом приближении зависимость волновой функции от координат такая же, как и для свободного движения (направление которого выберем в качестве оси x). Соответственно этому, ищем ψ в виде $\psi = e^{ikx}F$, где F есть функция координат, меняющаяся медленно по сравнению со множителем e^{ikx} (о ней, однако, нельзя, вообще говоря, утверждать, что она близка к единице). Подставляя в уравнение Шредингера, получим для F уравнение

$$2ik\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{2m}{\hbar^2}UF, \tag{45.8}$$

откуда

$$\psi = e^{ikx}F = \text{const}\cdot e^{ikx}\exp\Big(-\frac{i}{\hbar v}\int U\,dx\Big). \tag{45.9}$$

Это и есть искомое выражение. Следует, однако, иметь в виду, что оно неприменимо на слишком больших расстояниях. В уравнении (45.8) опущен член ΔF, содержащий вторые производные от F. Производная $\partial^2F/\partial x^2$, вместе с первой производной $\partial F/\partial x$, стремится на больших расстояниях к нулю. Производные же по поперечным координатам y, z к нулю не стремятся, и пренебрежение ими возможно лишь при условии $x \ll ka^2$.

Задачи

1. Определить уровень энергии в одномерной потенциальной яме малой глубины; предполагается, что условие (45.4) выполнено.

Решение. Делаем предположение, подтверждающееся результатом, что уровень энергии $|E| \ll |U|$. Тогда в правой части уравнения Шредингера

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(U(x) - E)\psi$$

можно в области ямы пренебречь E, а также считать ψ постоянной, которую без ограничения общности можно положить равной единице:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}U.$$

[1]) Надо иметь в виду, что интеграл (45.5) с полем $U = \alpha/r$ расходится (логарифмически) при больших $x/\sqrt{y^2+z^2}$. Поэтому получаемая с помощью теории возмущений волновая функция в кулоновом поле неприменима внутри узкого конуса вокруг оси x.

Проинтегрируем это равенство по dx между двумя точками $\pm x_1$ такими, что $a \ll x_1 \ll 1/\varkappa$, где a — ширина ямы, а $\varkappa = \sqrt{2m|E|}/\hbar$. Ввиду сходимости интеграла от $U(x)$ можно распространить интегрирование справа по всей области от $-\infty$ до $+\infty$:

$$\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{-x_1}^{x_1} = \frac{2m}{\hbar^2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} U\,dx. \qquad (1)$$

Вдали от ямы волновая функция имеет вид $\psi = e^{\pm\varkappa x}$. Подставляя это в (1), найдем

$$-2\varkappa = \frac{2m}{\hbar^2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} U\,dx \qquad \text{или} \qquad |E| = \frac{m}{2\hbar^2}\left(\int\limits_{-\infty}^{+\infty} U\,dx\right)^2.$$

Мы видим, в согласии со сделанным предположением, что величина уровня оказывается малой величиной более высокого (второго) порядка, чем глубина ямы.

2. Определить уровень энергии в двумерной потенциальной яме $U(r)$ (r — полярная координата в плоскости) малой глубины; предполагается, что интеграл $\int\limits_0^\infty rU\,dr$ сходится.

Р е ш е н и е. Поступая, как и в предыдущей задаче, получим в области ямы уравнение

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) = \frac{2m}{\hbar^2}U.$$

Интегрируя его по dr от 0 до r_1 (где $a \ll r_1 \ll 1/\varkappa$), имеем

$$\left.\frac{d\psi}{dr}\right|_{r=r_1} = \frac{2m}{\hbar^2 r_1}\int\limits_0^\infty rU(r)\,dr. \qquad (1)$$

Вдали от ямы уравнение двумерного свободного движения

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0$$

имеет решение (обращающееся на бесконечности в нуль) $\psi = \text{const}\cdot H_0^{(1)}(i\varkappa r)$; при малых значениях аргумента главный член в этой функции пропорционален $\ln \varkappa r$. Имея это в виду, приравниваем при $r \sim a$ логарифмические производные от ψ, вычисленные в яме (правая часть равенства (1)) и вне ее, и получаем

$$\frac{1}{a\ln \varkappa a} \approx \frac{2m}{\hbar^2 a}\int\limits_0^\infty U(r) r\,dr,$$

откуда

$$|E| \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}\exp\left[-\frac{\hbar^2}{m}\left|\int\limits_0^\infty Ur\,dr\right|^{-1}\right].$$

Мы видим, что уровень энергии оказывается экспоненциально малым по сравнению с глубиной ямы.

Г Л А В А VII

КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ

§ 46. Волновая функция в квазиклассическом случае

Если дебройлевские длины волн частиц малы по сравнению с характеристическими размерами L, определяющими условия данной конкретной задачи, то свойства системы близки к классическим. (По аналогии с тем, как волновая оптика переходит в геометрическую при стремлении длины волны к нулю.)

Произведем теперь более подробное исследование свойств *квазиклассических систем*. Для этого в уравнении Шредингера

$$\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a}\Delta_a\psi + (E-U)\psi = 0$$

сделаем формальную подстановку

$$\psi = \exp\Big(\frac{i}{\hbar}\sigma\Big). \tag{46.1}$$

Для функции σ получаем уравнение

$$\sum_a \frac{1}{2m_a}(\nabla_a\sigma)^2 - \sum_a \frac{i\hbar}{2m_a}\Delta_a\sigma = E-U. \tag{46.2}$$

Соответственно тому, что система предполагается почти классической по своим свойствам, будем искать σ в виде ряда

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \Big(\frac{\hbar}{i}\Big)^2\sigma_2 + \dots, \tag{46.3}$$

расположенного по степеням $\hbar$.

Начнем с рассмотрения наиболее простого случая — одномерного движения одной частицы. Уравнение (46.2) сводится тогда к уравнению

$$\frac{1}{2m}\sigma'^2 - \frac{i\hbar}{2m}\sigma'' = E - U(x) \tag{46.4}$$

(где штрих означает дифференцирование по координате x).

В первом приближении пишем $\sigma = \sigma_0$ и опускаем в уравнении член, содержащий $\hbar$:

$$\frac{1}{2m}\sigma_0'^2 = E - U(x).$$

Отсюда находим

$$\sigma_0 = \pm \int \sqrt{2m[E - U(x)]}\, dx.$$

Подынтегральное выражение представляет собой не что иное, как классический импульс $p(x)$ частицы, выраженный в функции от координаты. Определив функцию $p(x)$ со знаком + перед корнем, будем иметь

$$\sigma_0 = \pm \int p\, dx, \qquad p = \sqrt{2m(E - U)}, \tag{46.5}$$

что и следовало ожидать в соответствии с предельным выражением (6.1) для волновой функции[1]).

Сделанное в уравнении (46.4) пренебрежение законно только в том случае, если второй член в левой части равенства мал по сравнению с первым, т. е. должно быть $\hbar\,|\sigma''/\sigma'^2| \ll 1$ или

$$\left| \frac{d}{dx}\left(\frac{\hbar}{\sigma'}\right) \right| \ll 1.$$

В первом приближении имеем, согласно (46.5), $\sigma' = p$, так что полученное условие можно написать в виде

$$\left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1, \tag{46.6}$$

где $\lambda = \lambda/2\pi$, а $\lambda(x) = 2\pi\hbar/p(x)$ — дебройлевская длина волны частицы, выраженная как функция от x с помощью классической функции $p(x)$. Таким образом, мы получили количественное *условие квазиклассичности* — длина волны частицы должна мало меняться на протяжении расстояний порядка ее самой. Приближение становится неприменимым в тех областях пространства, где это условие не выполняется.

Условие (46.6) можно написать и в ином виде, заметив, что

$$\frac{dp}{dx} = \frac{d}{dx}\sqrt{2m(E-U)} = -\frac{m}{p}\frac{dU}{dx} = \frac{mF}{p},$$

где $F = -dU/dx$ есть классическая сила, действующая на частицу во внешнем поле. Вводя эту силу, находим

$$\frac{m\hbar|F|}{p^3} \ll 1. \tag{46.7}$$

[1]) Как известно, $\int p\, dx$ есть не зависящая от времени часть действия. Полное механическое действие S частицы есть $S = -Et \pm \int p\, dx$. В выражении для σ_0 член $-Et$ отсутствует в соответствии с тем, что мы рассматриваем не зависящую от времени волновую функцию ψ.

Отсюда видно, что квазиклассическое приближение становится неприменимым при слишком малом импульсе частицы. В частности, оно заведомо неприменимо вблизи *точек поворота*, т. е. вблизи тех точек, в которых частица, согласно классической механике, остановилась бы, после чего начала бы двигаться в обратном направлении. Эти точки определяются из равенства $p(x) = 0$, т. е. $E = U(x)$. При $p \to 0$ дебройлевская длина волны стремится к бесконечности и ясно, что она не может считаться малой.

Подчеркнем, однако, что условие (46.6) или (46.7) само по себе может оказаться недостаточным для допустимости квазиклассического приближения. Дело в том, что оно получено путем оценки различных членов в дифференциальном уравнении (46.4), причем отбрасываемый член содержит старшую производную. Между тем в действительности надо требовать малости последовательных членов разложения в решении этого уравнения, и она может не обеспечиваться малостью отбрасываемого члена в уравнении. Так, если в решении для $\sigma(x)$ содержится член, возрастающий с координатой x по закону, близкому к линейному, то малость второй производной в уравнении не мешает тому, что на достаточно больших расстояниях этот член может «набрать» большую величину. Такая ситуация возникает, вообще говоря, когда поле простирается на расстояния, бóльшие по сравнению с характерной длиной L, на которой оно испытывает заметное изменение (см. ниже замечание в связи с формулой (46.11)); квазиклассическое приближение оказывается тогда неприменимым для прослеживания за поведением волновой функции на больших расстояниях.

Перейдем к вычислению следующего члена в разложении (46.3). Члены первого порядка по $\hbar$ в уравнении (46.4) дают $\sigma_0'\sigma_1' + \sigma_0''/2 = 0$, откуда

$$\sigma_1' = -\frac{\sigma_0''}{2\sigma_0'} = -\frac{p'}{2p}.$$

Интегрируя, находим

$$\sigma_1 = -\frac{1}{2}\ln p \tag{46.8}$$

(постоянную интегрирования опускаем).

Подставляя полученное выражение в (46.1), (46.3) получим волновую функцию в виде

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{p}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int p\,dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int p\,dx\right). \tag{46.9}$$

Множитель $1/\sqrt{p}$ в этой функции допускает простое истолкование. Вероятность нахождения частицы в точках с координ-

натами между x и $x+dx$ определяется квадратом $|\psi|^2$, т. е. в основном пропорциональна $1/p$. Это как раз то, что и следовало ожидать для «квазиклассической частицы», поскольку при классическом движении время, проводимое частицей на отрезке dx, обратно пропорционально скорости (или импульсу) частицы.

В *классически недоступных* участках пространства, где $E < U(x)$, функция $p(x)$ — чисто мнимая, так что показатели вещественны. Общий вид решения волнового уравнения в этих областях

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int |p|\,dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{|p|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\int |p|\,dx\right). \qquad (46.10)$$

Следует, однако, иметь в виду, что точность квазиклассического приближения не дает права сохранять в волновой функции экспоненциально малые члены «на фоне» экспоненциально больших, и в этом смысле одновременное сохранение обоих членов в (46.10), как правило, недопустимо.

Хотя обычно нет необходимости в использовании членов более высоких порядков малости в волновой функции, получим здесь еще и следующий член разложения (46.3), имея в виду отметить некоторые моменты, относящиеся к точности квазиклассического приближения.

Члены порядка $\hbar^2$ в уравнении (46.4) дают

$$\sigma_0'\sigma_2' + (1/2)\sigma_1'^2 + (1/2)\sigma_1'' = 0,$$

откуда (подставляя (46.5) и (46.8) для σ_0 и σ_1)

$$\sigma_2' = \frac{p''}{4p^2} - \frac{3p'^2}{8p^3}.$$

Интегрируя (причем первый член интегрируется по частям) и вводя силу $F = pp'/m$, получим

$$\sigma_2 = \frac{mF}{4p^3} + \frac{m^2}{8}\int \frac{F^2}{p^5}\,dx.$$

Волновая функция в рассматриваемом приближении имеет вид

$$\psi = \exp[(i/\hbar)\sigma] = \exp[(i/\hbar)\sigma_0 + \sigma_1](1 - i\hbar\sigma_2)$$

или

$$\psi = \frac{\text{const}}{\sqrt{p}}\left[1 - \frac{im\hbar}{4}\frac{F}{p^3} - \frac{i\hbar m^2}{8}\int \frac{F^2}{p^5}\,dx\right] \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int p\,dx\right). \qquad (46.11)$$

Появление мнимых поправочных членов в предэкспоненциальном множителе эквивалентно появлению вещественной поправки в фазе волновой функции (т. е. добавки к интегралу

$\frac{1}{\hbar}\int p\,dx$ в ее экспоненте). Эта поправка оказывается пропорциональной $\hbar$, т. е. имеющей порядок величины λ/L.

Второй и третий члены в квадратной скобке в (46.11) должны быть малы по сравнению с 1. Для первого из них это условие совпадает с (46.7), но во втором оценка интеграла приводит к условию (46.7), лишь если F^2 достаточно быстро стремится к нулю на расстояниях $\sim L$.

§ 47. Граничные условия в квазиклассическом случае

Пусть $x = a$ есть точка поворота (так что $U(a) = E$), и пусть $U > E$ при всех $x > a$, так что область справа от точки поворота классически недоступна. Волновая функция должна затухать в глубь этой области. В достаточном удалении от точки поворота она имеет вид

$$\psi = \frac{C}{2\sqrt{|p|}}\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right|\right) \text{ при } x > a, \tag{47.1}$$

соответствующий первому члену в (46.10). Слева же от точки поворота волновая функция должна изображаться вещественной комбинацией (46.9) двух квазиклассических решений уравнений Шредингера:

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{p}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx\right) \text{ при } x < a. \tag{47.2}$$

Для определения коэффициентов в этой комбинации надо проследить за изменением волновой функции от положительных $x-a$ (где справедливо выражение (47.1)) к отрицательным $x-a$. При этом, однако, приходится пройти через область вблизи точки остановки, где квазиклассическое приближение неприменимо и необходимо рассматривать точное решение уравнения Шредингера. При малых $|x-a|$ имеем

$$E - U(x) \approx F_0(x-a), \quad F_0 = -\frac{dU}{dx}\Big|_{x=a} < 0; \tag{47.3}$$

другими словами, в этой области мы имеем дело с задачей о движении в постоянном поле. Точное решение уравнения Шредингера для этой задачи было найдено в § 24, и связь между коэффициентами в (47.1) и (47.2) может быть найдена сравнением с асимптотическими выражениями (24.5) и (24.6) указанного

точного решения по обе стороны от точки поворота. При этом надо заметить, что из (47.3) следует $p(x) = \sqrt{2mF_0(x-a)}$, так что интеграл

$$\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx = \frac{2}{3\hbar}\sqrt{2mF_0}(x-a)^{3/2}$$

совпадает с выражением в аргументе exp или sin в (24.5) или (24.6). В этих рассуждениях существенно, что область применимости разложения (47.3) и область квазиклассичности частично перекрываются: если движение квазиклассично почти во всей области поля (что и предполагается), то существуют значения $|x-a|$ настолько малые, что допустимо разложение (47.3), и в то же время настолько большие, что удовлетворяется условие квазиклассичности и применимы асимптотики (24.5), (24.6) [1]).

Методически более поучителен, однако, другой способ, позволяющий вообще избежать необходимости прибегать к точному решению. Для этого надо рассматривать формально $\psi(x)$ как функцию комплексного переменного x и произвести переход от положительных к отрицательным $x-a$ по пути, целиком расположенному вдали от точки $x=a$, так что на всем этом пути формально удовлетворяется условие квазиклассичности (*A. Zwaan*, 1929). При этом снова рассматриваем такие значения $|x-a|$, для которых в то же время допустимо разложение (47.3), так что волновая функция (47.1) принимает вид

$$\psi(x)=\frac{C}{2(2m|F_0|)^{1/4}}\frac{1}{(x-a)^{1/4}}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_a^x\sqrt{2m|F_0|(x-a)}\,dx\right\}. \quad (47.4)$$

Проследим сначала за изменением этой функции при обходе вокруг точки $x=a$ справа налево по полуокружности (радиуса ρ) в верхней полуплоскости комплексного x. На этой полуокружности

$$x-a=\rho e^{i\varphi}, \qquad \int_a^x\sqrt{x-a}\,dx=\frac{2}{3}\rho^{3/2}\left(\cos\frac{3\varphi}{2}+i\sin\frac{3\varphi}{2}\right),$$

причем фаза φ меняется от 0 до π. При этом экспоненциальный множитель в (47.4) сначала (при $0<\varphi<2\pi/3$) возрастает по

[1]) Действительно, разложение (47.3) применимо при $|x-a|\ll L$, где L — характерное расстояние изменения поля $U(x)$. Условие же квазиклассичности (46.7) требует $|x-a|^{3/2}\gg\hbar/\sqrt{m|F_0|}$. Оба эти условия совместны, поскольку квазиклассичность движения вдали от точки поворота (т. е. при $|x-a|\sim L$) означает, что $L^{3/2}\gg\hbar/\sqrt{m|F_0|}$.

модулю, а затем падает по модулю до 1. В конце перехода показатель экспоненты становится чисто мнимым, равным

$$-\frac{i}{\hbar}\int_a^x \sqrt{2m|F_0|(a-x)}\,dx = -\frac{i}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx.$$

В предэкспоненциальном же множителе в (47.4) в результате обхода

$$(x-a)^{-1/4} \to (a-x)^{-1/4}e^{-i\pi/4}.$$

Таким образом, вся функция (47.4) переходит во второй член в (47.2) с коэффициентом $C_2 = (1/2)Ce^{-i\pi/4}$.

Тот факт, что путем обхода через верхнюю полуплоскость оказалось возможным определить лишь коэффициент C_2 в (47.2), имеет простое объяснение. Если проследить за изменением функции (47.2) при обходе по той же полуокружности в обратном направлении (слева направо), то мы увидим, что в начале обхода первый член быстро становится экспоненциально малым по сравнению со вторым. Но квазиклассическое приближение не дает возможности заметить экспоненциально малые члены в ψ «на фоне» большого основного члена, что и является причиной «потери» первого члена в (47.2) при произведенном обходе.

Для определения же коэффициента C_1 надо произвести обход справа налево по полуокружности в нижней полуплоскости комплексного x. Аналогичным образом найдем, что при этом функция (47.4) переходит в первый член в (47.2) с коэффициентом $C_1 = (1/2)Ce^{i\pi/4}$.

Таким образом, волновой функции (47.1) при $x > a$ соответствует при $x < a$ функция

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx + \frac{\pi}{4}\right).$$

Полученное правило соответствия можно записать в виде, не зависящем от того, с какой именно стороны от точки поворота лежит классически недоступная область

$$\frac{C}{2\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right|\right\} \to \frac{C}{\sqrt{p}}\cos\left\{\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right| - \frac{\pi}{4}\right\} \qquad (47.5)$$

при $U(x) > E$ при $U(x) < E$

(*H. A. Kramers*, 1926).

Подчеркнем лишний раз очевидное из вывода обстоятельство, что это правило связано с определенным граничным условием, поставленным с одной из сторон от точки поворота, и в этом смысле должно применяться лишь в определенном направлении. Именно, правило (47.5) получено при граничном условии $\psi \to 0$ в глубь классически недоступной области и должно применяться для перехода от последней к классически разрешенной области (как и указано в (47.5) стрелкой)[1]).

Если классически доступная область ограничена (при $x = a$) бесконечно высокой потенциальной стенкой, то граничное условие для волновой функции при $x = a$ есть $\psi = 0$ (см. § 18). Квазиклассическое приближение при этом применимо вплоть до самой стенки и волновая функция

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx\right) \qquad \text{при} \quad x < a, \tag{47.6}$$

$$\psi = 0 \qquad \text{при} \quad x > a.$$

§ 48. Правило квантования Бора–Зоммерфельда

Состояния, относящиеся к дискретному спектру энергии, квазиклассичны при больших значениях квантового числа n — порядкового номера состояния. Действительно, это число определяет число узлов собственной функции (см. § 21). Но расстояние между соседними узлами совпадает по порядку величины с дебройлевской длиной волны. При больших n это расстояние мало, так что длина волны мала по сравнению с размерами области движения.

Выведем условие, определяющее квантовые уровни энергии в квазиклассическом случае. Для этого рассмотрим финитное одномерное движение частицы в потенциальной яме; классически доступная область $b \leqslant x \leqslant a$ ограничена двумя точками поворота[2]).

[1]) Переход же в обратном направлении теряет смысл в том отношении, что уже небольшое изменение волновой функции справа в (47.5) может привести к появлению экспоненциально возрастающего члена в функции слева.

[2]) В классической механике в таком поле частица совершала бы периодическое движение с периодом (время движения от точки b до a и обратно)

$$T = 2\int_b^a \frac{dx}{v} = 2m\int_b^a \frac{dx}{p}$$

(v — скорость частицы).

Согласно правилу (47.5) граничное условие в точке $x = b$ приводит (в области справа от нее) к волновой функции

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_b^x p\,dx - \frac{\pi}{4}\right). \tag{48.1}$$

Применив это же правило к области слева от точки $x = a$, получим ту же волновую функцию в виде

$$\psi = \frac{C'}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^a p\,dx - \frac{\pi}{4}\right).$$

Для того чтобы эти два выражения совпадали во всей области, сумма их фаз (которая есть величина постоянная) должна быть целым кратным от π:

$$\frac{1}{\hbar}\int_b^a p\,dx - \frac{\pi}{2} = n\pi$$

(причем $C = (-1)^n C'$). Отсюда

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\oint p\,dx = n + \frac{1}{2}, \tag{48.2}$$

где интеграл $\oint p\,dx = 2\int_b^a p\,dx$ взят по полному периоду классического движения частицы. Это и есть условие, определяющее в квазиклассическом случае стационарные состояния частицы. Оно соответствует *правилу квантования Бора–Зоммерфельда* старой квантовой теории

Величина $I = \frac{1}{2\pi}\oint p\,dx$ называется *адиабатическим инвариантом* (см. I, § 49), так что условие квантования (48.2) можно записать как

$$I(E) = \hbar(n + 1/2).$$

В § 41 уже упоминалось, что при достаточно медленном, «адиабатическом», изменении параметров система остается в том же квантовом состоянии, в данном случае в состоянии с некоторым n. Мы видим, что в квазиклассическом пределе это утверждение совпадает с классической теоремой о постоянстве адиабатического инварианта при медленном изменении параметров.

Легко видеть, что целое число n равно числу нулей волновой функции, а потому есть порядковый номер стационарного состояния. Действительно, фаза волновой функции (48.1) растет от $-\pi/4$ в точке $x = b$ до $(n + 1/4)\pi$ в точке $x = a$, так что косинус обращается в этом интервале в нуль n раз (вне интервала $b \ll x \ll a$ волновая функция затухает монотонно, не имея нулей на конечных расстояниях) [1]).

Согласно сказанному выше в квазиклассическом случае число n велико. Подчеркнем, однако, что сохранение члена $1/2$ рядом с n в (48.2) тем не менее законно: учет следующих поправочных членов в фазе волновых функций привел бы к появлению в правой части выражения (48.2) лишь членов $\sim \lambda/L$, малых по сравнению с 1 (см. замечание в конце § 46) [2]).

Для нормировки волновой функции достаточно интегрировать $|\psi|^2$ лишь в интервале $b \leqslant x \leqslant a$, так как вне его $\psi(x)$ экспоненциально затухает. Поскольку аргумент косинуса в (48.1) есть быстро меняющаяся функция, можно с достаточной точностью заменить квадрат косинуса его средним значением, т. е. $1/2$. Тогда получим

$$\int |\psi|^2 \, dx \approx \frac{C^2}{2} \int_b^a \frac{dx}{p(x)} = \frac{\pi C^2}{2m\omega} = 1,$$

где $\omega = 2\pi/T$ — частота классического периодического движения. Таким образом, нормированная квазиклассическая функция

$$\psi = \sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p \, dx - \frac{\pi}{4}\right). \tag{48.3}$$

Следует помнить, что частота ω — функция энергии и, вообще говоря, различна для разных уровней.

Соотношение (48.2) можно истолковать еще и другим образом. Интеграл $\oint p \, dx$ есть площадь, охватываемая замкнутой

[1]) Строго говоря, подсчет числа нулей должен производиться с учетом точного вида волновой функции вблизи точек поворота. Такое исследование подтверждает указанный результат.

[2]) В некоторых случаях точное выражение для уровней энергии $E(n)$ (как функции квантового числа n), получающееся из точного уравнения Шредингера, таково, что при $n \to \infty$ оно сохраняет свой вид; примерами являются уровни энергии в кулоновом поле и уровни энергии гармонического осциллятора. Естественно, что в этих случаях правило квантования (48.2), применимое при больших n, дает для функции $E(n)$ выражение, совпадающее с точным.

классической фазовой траекторией частицы (т. е. кривой в плоскости p, x — фазовом пространстве частицы). Разделив эту площадь на клетки площадью $2\pi\hbar$ каждая, мы получим всего n клеток. Но n есть число квантовых состояний с энергиями, не превышающими заданного ее значения (соответствующего рассматриваемой фазовой траектории). Таким образом, мы можем сказать, что в квазиклассическом случае каждому квантовому состоянию соответствует *клетка* в фазовом пространстве площадью $2\pi\hbar$. Иначе, число состояний, отнесенное к элементу объема $\Delta p\Delta x$ фазового пространства, есть

$$\Delta p\Delta x/(2\pi\hbar). \tag{48.4}$$

Если ввести вместо импульса волновой вектор $k = p/\hbar$, то это число напишется, как $\Delta k\Delta x/2\pi$. Оно совпадает, как и следовало ожидать, с известным выражением для числа собственных колебаний волнового поля (см. II, § 52).

Исходя из правила квантования (48.2) можно выяснить общий характер распределения уровней в энергетическом спектре. Пусть ΔE есть расстояние между двумя соседними уровнями, т. е. уровнями с отличающимися на единицу квантовыми числами n. Поскольку ΔE мало (при больших n) по сравнению с самой энергией уровней, то на основании (48.2) можно написать

$$\Delta E \oint \frac{\partial p}{\partial E}\, dx = 2\pi\hbar.$$

Но $\partial E/\partial p = v$, так что

$$\oint \frac{\partial p}{\partial E}\, dx = \oint \frac{dx}{v} = T.$$

Поэтому получаем

$$\Delta E = \frac{2\pi}{T}\hbar = \hbar\omega. \tag{48.5}$$

Таким образом, расстояние между соседними уровнями оказывается равным $\hbar\omega$. Для целого ряда соседних уровней (разность номеров n которых мала по сравнению с самими n) соответствующие частоты ω можно приближенно считать одинаковыми. Поэтому мы приходим к выводу, что в каждом небольшом участке квазиклассической части спектра уровни расположены эквидистантно, через одинаковые интервалы $\hbar\omega$. Этот результат, впрочем, можно было ожидать заранее, так как в квазиклассическом случае частоты, соответствующие переходам между различными уровнями энергии, должны быть целыми кратными классической частоты ω.

Представляет интерес проследить, во что переходят в классическом пределе матричные элементы какой-либо физической величины f. Для этого исходим из того, что среднее значение $\overline{f}$ в некотором квантовом состоянии в пределе должно перейти просто в классическое значение этой величины, если только само состояние в пределе дает движение частицы по определенной траектории. Такому состоянию соответствует волновой пакет (см. § 6), получающийся суперпозицией ряда стационарных состояний с близкими значениями энергии. Волновая функция такого состояния имеет вид

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n,$$

где коэффициенты a_n заметно отличны от нуля только в некотором интервале Δn значений квантового числа n — таком, что $1 \ll \Delta n \ll n$; числа n предполагаются бóльшими соответственно квазиклассичности стационарных состояний. Среднее значение f равно, по определению,

$$\overline{f} = \int \Psi^* \hat{f} \Psi \, dx = \sum_n \sum_m a_m^* a_n f_{mn} e^{i\omega_{mn} t},$$

или, заменив суммирование по n, m суммированием по n и разности $s = m - n$, получим

$$\overline{f} = \sum_n \sum_s a_{n+s}^* a_n f_{n+s,n} e^{i\omega s t},$$

где $\omega_{mn} = \omega s$ в соответствии с (48.5).

Матричные элементы f_{mn}, вычисленные с помощью квазиклассических волновых функций, быстро падают по величине с увеличением разности $m - n$, являясь в то же время медленно меняющимися функциями самого числа n (при заданном $m - n$). Ввиду этого приближенно можно написать

$$\overline{f} = \sum_n \sum_s a_n^* a_n f_s e^{i\omega s t} = \sum_n |a_n|^2 \sum_s f_s e^{i\omega s t},$$

где введено обозначение

$$f_s = f_{\overline{n}+s,\overline{n}},$$

а $\overline{n}$ — некоторое среднее значение квантового числа в интервале Δn. Но $\sum_n |a_n|^2 = 1$; поэтому

$$\overline{f} = \sum_s f_s e^{i\omega s t}.$$

Получившаяся сумма имеет вид обычного ряда Фурье. Поскольку $\overline{f}$ должно в пределе совпадать с классической величиной $f(t)$, то мы приходим к результату, что матричные элементы f_{mn} в пределе переходят в компоненты f_{m-n} разложения классической функции $f(t)$ в ряд Фурье.

Аналогично, матричные элементы для переходов между состояниями непрерывного спектра переходят в компоненты разложения $f(t)$ в интеграл Фурье. При этом волновые функции стационарных состояний должны быть нормированы на δ-функцию от энергии, деленной на $\hbar$.

Все изложенные результаты непосредственно обобщаются на системы со многими степенями свободы, совершающие финитное движение, для которого механическая (классическая) задача допускает полное разделение переменных в методе Гамильтона–Якоби (так называемое условно-периодическое движение, см. I, § 52). После разделения переменных для каждой степени свободы задача сводится к одномерной и соответствующие условия квантования имеют вид

$$\oint p_i\,dq_i = 2\pi\hbar(n_i+\gamma_i), \tag{48.6}$$

где интеграл берется по периоду изменения обобщенной координаты q_i а γ_i — число порядка единицы, зависящее от характера граничных условий для данной степени свободы [1]).

В общем случае произвольного (не условно-периодического) многомерного движения формулировка квазиклассических условий квантования требует более глубоких рассуждений [2]). Понятие же о «клетках» в фазовом пространстве применимо (в квазиклассическом приближении) всегда в одинаковом виде. Это ясно из отмеченной выше его связи с числом собственных колебаний волнового поля в заданном объеме пространства. В общем случае системы с s степенями свободы на элемент

[1]) Так, для движения в центрально-симметричном поле

$$\oint p_r\,dr = 2\pi\hbar\left(n_r+\frac{1}{2}\right),$$

$$\oint p_\theta\,d\theta = 2\pi\hbar\left(l-m+\frac{1}{2}\right), \quad \oint p_\varphi\,d\varphi = 2\pi\hbar m$$

(где $n_r = n-l-1$ — радиальное квантовое число). Последнее равенство связано просто с тем, что p_φ есть z-компонента момента, равная $\hbar m$.

[2]) См. *J. B. Keller*// Ann. Phys. 1958. V. 4. P. 180.

объема фазового пространства приходится

$$\Delta N = \frac{\Delta q_1 \dots \Delta q_s \Delta p_1 \dots \Delta p_s}{(2\pi\hbar)^s} \tag{48.7}$$

квантовых состояний [1]).

З а д а ч и

1. Определить (приближенно) число дискретных уровней энергии частицы, движущейся в поле $U(\mathbf{r})$, удовлетворяющем условию квазиклассичности.

Р е ш е н и е. Число состояний, «приходящихся» на объем фазового пространства, соответствующий импульсам в интервале $0 \leqslant p \leqslant p_{\max}$ и координатам частицы в элементе объема dV, равно

$$\frac{(4\pi/3)p_{\max}^3}{(2\pi\hbar)^3} dV.$$

При заданном $\mathbf{r}$ частица может обладать (в своем классическом движении) импульсом, удовлетворяющим условию $E = (p^2/2m) + U(\mathbf{r}) \leqslant 0$. Подставляя $p_{\max} = \sqrt{-2mU(r)}$, получим полное число состояний дискретного спектра

$$\frac{\sqrt{2}}{3\pi^2} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} \int (-U)^{3/2}\, dV,$$

где интегрирование производится по той области пространства, в которой $U < 0$. Этот интеграл расходится (число уровней бесконечно), если U убывает на бесконечности, как r^{-s} с $s < 2$ в согласии с результатами в § 18.

2. То же в квазиклассическом центрально-симметричном поле $U(r)$ (*В. Л. Покровский*).

Р е ш е н и е. В центрально-симметричном поле число состояний не совпадает с числом уровней энергии ввиду вырождения последних по направлениям момента. Искомое число можно найти, заметив, что число уровней с заданным значением момента M совпадает с числом уровней (невырожденных) для одномерного движения в поле с потенциальной энергией $U_{\text{эф}} = U(r) + M^2/(2mr^2)$. Максимально возможное значение импульса p_r при данном r и энергиях $E \leqslant 0$ есть $p_{r\,\max} = \sqrt{-2mU_{\text{эф}}}$. Поэтому число состояний (т. е. число уровней) равно

$$\int \frac{dr dp_r}{2\pi\hbar} = \frac{\sqrt{2m}}{2\pi\hbar} \int \sqrt{-U - \frac{M^2}{2mr^2}}\, dr.$$

Искомое полное число дискретных уровней получается отсюда интегрированием по $dM/\hbar$ (заменяющим в квазиклассическом случае суммирование по l) и равно

$$\frac{m}{4\hbar^2} \int (-U) r\, dr.$$

[1]) В частности, для одной частицы $d^3p/(2\pi\hbar)^3$ есть число состояний, приходящихся на интервал d^3p значений импульса в единичном объеме пространства. Этим объясняется совпадение двух истолкований нормировки плоской волны (15.8), отмеченное в примеч. на с. 68.

§ 49. Квазиклассическое движение в центрально-симметричном поле

При движении в центрально-симметричном поле волновая функция частицы распадается, как мы знаем, на угловую и радиальную части. Рассмотрим сначала первую из них.

Зависимость угловой волновой функции от угла φ (определяющаяся квантовым числом m) настолько проста, что вопрос о нахождении для нее приближенных формул вообще не возникает. Что же касается зависимости от полярного угла θ, то, согласно общему правилу, она квазиклассична, если соответствующее ей квантовое число l велико (более точная формулировка этого условия будет дана ниже).

Мы ограничимся здесь выводом квазиклассического выражения угловой функции лишь для наиболее важного в применениях случая состояний с равным нулю магнитным квантовым числом ($m = 0$)[1]. Эта функция совпадает с точностью до постоянного множителя с полиномом Лежандра $P_l(\cos\theta)$ (см. (28.8)) и удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{d^2P_l}{d\theta^2} + \operatorname{ctg}\theta\frac{dP_l}{d\theta} + l(l+1)P_l = 0. \tag{49.1}$$

Подстановкой

$$P_l(\cos\theta) = \frac{\chi(\theta)}{\sqrt{\sin\theta}} \tag{49.2}$$

оно приводится к уравнению

$$\chi'' + \left[\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{4\sin^2\theta}\right]\chi = 0, \tag{49.3}$$

не содержащему первой производной и по виду аналогичному одномерному уравнению Шредингера.

В уравнении (49.3) роль «дебройлевской длины волны» играет

$$\lambda\!\!\!^{-} = \left[\left(l+\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{4\sin^2\theta}\right]^{-1/2}.$$

[1]) Противоположный случай, $m = l$, в пределе должен соответствовать движению по классической орбите, лежащей в экваториальной плоскости $\theta = \pi/2$. Действительно,

$$P_l^l(\cos\theta) = \text{const}\cdot\sin^l\theta;$$

при $l \to \infty$ эта функция (а с нею и $|\psi|^2$) стремится к нулю при всех $\theta \neq \pi/2$.

Требование малости производной $d\lambda/dx$ (условие (46.6)) приводит к неравенствам

$$\theta l \gg 1, \quad (\pi - \theta) l \gg 1 \tag{49.4}$$

(условия квазиклассичности угловой части волновой функции). При больших l эти условия выполняются почти во всем интервале значений θ, за исключением лишь области углов, очень близких к нулю или к π.

При выполнении условия (49.4) в (49.3) можно пренебречь вторым членом в квадратных скобках по сравнению с первым:

$$\chi'' + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 \chi = 0.$$

Решение этого уравнения:

$$\chi \equiv \sqrt{\sin\theta} P_l(\cos\theta) = A \sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\theta + \alpha\right] \tag{49.5}$$

(A, α — постоянные).

Для углов $\theta \ll 1$ в уравнении (49.1) можно положить $\operatorname{ctg}\theta \approx \approx 1/\theta$; заменяя также приближенно $l(l+1)$ на $(l+1/2)^2$, получим уравнение

$$\frac{d^2 P_l}{d\theta^2} + \frac{1}{\theta}\frac{dP_l}{d\theta} + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 P_l = 0,$$

которое имеет решением функцию Бесселя нулевого порядка

$$P_l(\cos\theta) = J_0\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\theta\right], \quad \theta \ll 1. \tag{49.6}$$

Постоянный множитель положен равным единице, так как при $\theta = 0$ должно быть $P_l = 1$. Приближенное выражение (49.6) для P_l справедливо при всех углах $\theta \ll 1$. В частности, его можно применить и для углов в области $1/l \ll \theta \ll 1$, где оно должно совпадать с выражением (49.5), справедливым при всех $\theta \gg 1/l$. При $\theta l \gg 1$ бесселеву функцию можно заменить ее асимптотическим выражением для больших значений аргумента, и мы получим

$$P_l \approx \sqrt{\frac{2}{\pi l}} \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\theta + \frac{\pi}{4}\right]}{\sqrt{\theta}}$$

(в коэффициенте можно пренебречь $1/2$ по сравнению с l). Сравнивая с (49.5), находим, что $A = \sqrt{2/\pi l}$, $\alpha = \pi/4$. Таким образом, получаем окончательно следующее выражение для $P_l(\cos\theta)$,

применимое в квазиклассическом случае[1]):

$$P_l(\cos\theta) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi l}}\,\frac{\sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta+\frac{\pi}{4}\right]}{\sqrt{\sin\theta}}. \tag{49.7}$$

Нормированная же сферическая функция Y_{l0} получается отсюда в виде (ср. (28.8))

$$Y_{l0} \approx \frac{i^l}{\pi}\,\frac{\sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta+\frac{\pi}{4}\right]}{\sqrt{\sin\theta}}. \tag{49.8}$$

Перейдем к радиальной части волновой функции. В § 32 было показано, что функция $\chi(r) = rR(r)$ удовлетворяет уравнению, тождественному одномерному уравнению Шредингера с потенциальной энергией

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{l(l+1)}{r^2}.$$

Поэтому мы можем применить полученные в предыдущих параграфах результаты, понимая под потенциальной энергией функцию $U_l(r)$.

Наиболее прост случай $l = 0$. Центробежная энергия отсутствует, и если поле $U(r)$ удовлетворяет необходимому условию (46.6), то радиальная волновая функция будет квазиклассической во всем пространстве. При $r = 0$ должно быть $\chi = 0$, поэтому квазиклассическая функция $\chi(r)$ определяется в соответствии с формулами (47.6).

Если же $l \neq 0$, то условию (46.6) должна удовлетворять также и центробежная энергия. В области небольших r, где центробежная энергия порядка величины полной энергии, длина волны $\lambda = \hbar/p \sim r/l$ и условие (46.6) дает $l \gg 1$. Таким образом, если l невелико, в области небольших r условие квазиклассичности нарушается центробежной энергией. Можно легко убедиться в том, что мы получим правильное значение фазы квазиклассической волновой функции $\chi(r)$, если будем вычислять ее по формулам одномерного движения, заменив в потенциальной энергии $U_l(r)$ коэффициент $l(l+1)$

[1]) Обратим внимание на то, что именно в результате замены $l(l+1)$ на $(l+1/2)^2$ мы получили выражение, умножающееся на $(-1)^l$ при замене θ на $\pi-\theta$, как и должно быть для функции $P_l(\cos\theta)$.

на $(l+1/2)^2$ [1]):

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{(l+1/2)^2}{r^2}. \tag{49.9}$$

Вопрос о применимости квазиклассического приближения к кулонову полю $U = \pm\alpha/r$ требует особого рассмотрения. Из всей области движения наиболее существенна часть, соответствующая расстояниям r, при которых $|U| \sim |E|$, т. е. $r \sim \alpha/|E|$. Условие квазиклассичности движения в этой области сводится к требованию малости длины волны $\lambda \sim \hbar/\sqrt{2m|E|}$ по сравнению с размерами $\alpha/|E|$ области; это дает

$$|E| \ll \frac{m\alpha^2}{\hbar^2}, \tag{49.10}$$

т. е. абсолютное значение энергии должно быть мало по сравнению с энергией частицы на первой боровской орбите. Условие (49.10) можно написать также и в виде

$$\frac{\alpha}{\hbar v} \gg 1, \tag{49.11}$$

где $v \sim \sqrt{|E|/m}$ — скорость частицы. Обратим внимание на то, что это условие обратно условию (45.7) применимости теории возмущений к кулонову полю.

Что касается области малых расстояний ($|U(r)| \gg E$), то в кулоновом поле отталкивания она вообще не представляет интереса, поскольку при $U > E$ квазиклассические волновые функции затухают экспоненциально. В поле же притяжения при малых l возможно проникновение частицы в область, где $|U| \gg |E|$, так что возникает вопрос о границах применимости здесь квазиклассического приближения. Воспользуемся общим условием (46.7), положив в нем

$$F = -\frac{dU}{dr} = -\frac{\alpha}{r^2}, \quad p \approx \sqrt{2m|U|} \sim \sqrt{\frac{m\alpha}{r}}.$$

В результате найдем, что область применимости квазиклассического приближения ограничивается расстояниями

$$r \gg \hbar^2/m\alpha^2, \tag{49.12}$$

т. е. расстояниями, большими по сравнению с «радиусом» первой боровской орбиты.

[1]) Так, в простейшем случае свободного движения ($U = 0$) фаза функции, вычисленной по формуле (48.1) с U_l из (49.9), при больших r совпадает, как и следовало, с фазой функции (33.12).

З а д а ч а

Определить поведение волновой функции вблизи начала координат, если при $r \to 0$ поле обращается в бесконечность, как $\pm\alpha/r^s$ с $s > 2$.

Р е ш е н и е. При достаточно малых r длина волны

$$\lambda\!\!\!^{-} \sim \frac{\hbar}{\sqrt{m|U|}} \sim \frac{\hbar r^{s/2}}{\sqrt{m\alpha}},$$

так что

$$\frac{d\lambda\!\!\!^{-}}{dr} \sim \frac{\hbar}{\sqrt{m\alpha}} r^{s/2-1} \ll 1;$$

таким образом выполняется условие квазиклассичности. В поле притяжения $U_l \to -\infty$ при $r \to 0$. Область вблизи начала координат в этом случае классически доступна и радиальная волновая функция $\chi \sim 1/\sqrt{p}$, откуда

$$\psi \sim r^{s/4-1}.$$

В поле отталкивания область малых r классически недоступна. В этом случае волновая функция при $r \to 0$ экспоненциально стремится к нулю. Опуская множитель при экспоненциальной функции, имеем

$$\psi \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\left|\int\limits_{r_0}^{r} p\,dr\right|\right) \text{ или } \psi \sim \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m\alpha}}{(s-2)\hbar} r^{-(s/2-1)}\right].$$

§ 50. Прохождение через потенциальный барьер

Рассмотрим движение частицы в поле типа, изображенного на рис. 13, характеризующегося наличием *потенциального барьера*, — участка, в котором потенциальная энергия $U(x)$ превышает полную энергию E частицы. В классической механике потенциальный барьер непроницаем для частицы; в квантовой же механике частица может, с отличной от нуля вероятностью, пройти «сквозь барьер» (об этом явлении говорят также, как о *туннельном эффекте*)[1]. Если поле $U(x)$ удовлетворяет условиям квазиклассичности, то коэффициент прохождения через барьер может быть вычислен в общем виде. Заметим, что эти условия приводят, в частности, к тому, что барьер должен быть широким и потому коэффициент прохождения в квазиклассическом случае мал.

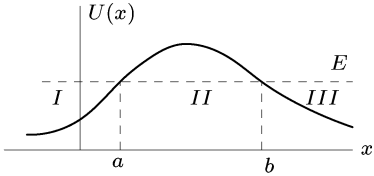


Рис. 13

Чтобы не прерывать дальнейших вычислений, решим предварительно следующую задачу. Пусть квазиклассическая волновая функция в области справа от точки поворота $x = b$ (где

[1]) Примеры такого рода уже рассматривались в задачах 2 и 4 к § 25.

$U(x) < E$) имеет вид бегущей волны:

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_b^x p\,dx + \frac{i\pi}{4}\right). \tag{50.1}$$

Требуется найти волновую функцию этого же состояния в области $x < b$. Сделаем это тем же способом обхода в плоскости комплексного x, который был применен в § 47.

Положив

$$E - U(x) \approx F_0(x-b), \quad F_0 > 0,$$

напишем функцию (50.1) в виде

$$\psi(x) = \frac{C}{(2mF_0)^{1/4}} \frac{1}{(x-b)^{1/4}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(2mF_0)^{1/4}\int_b^x \sqrt{x-b}\,dx + \frac{i\pi}{4}\right\}$$

и произведем в ней обход справа налево по полуокружности в верхней полуплоскости:

$$x - b = \rho e^{i\varphi}, \quad i\int_b^x \sqrt{x-b}\,dx = \frac{2}{3}\rho^{3/2}\Big(-\sin\frac{3\varphi}{2} + i\cos\frac{3\varphi}{2}\Big),$$

причем фаза φ меняется от 0 до π. В течение обхода функция $\psi(x)$ сначала убывает, а затем возрастает по модулю, становясь в конце обхода равной

$$\psi(x) = \frac{C}{(2mF_0)^{1/4}} \frac{1}{(b-x)^{1/4}e^{i\pi/4}} \exp\left\{\frac{1}{\hbar}\int_x^b (2mF_0)^{1/4}\sqrt{(b-x)}\,dx + \frac{i\pi}{4}\right\}.$$

Таким образом, находим следующее правило соответствия[1]):

$$\underset{x>b}{\frac{C}{\sqrt{p}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_b^x p\,dx + \frac{i\pi}{4}\right\}} \to \underset{x<b}{\frac{C}{\sqrt{|p|}} \exp\left\{\frac{1}{\hbar}\Big|\int_b^x p\,dx\Big|\right\}}. \tag{50.2}$$

[1]) При обходе же справа налево через нижнюю полуплоскость функция $\psi(x)$ сначала возрастает, а затем убывает по модулю, превращаясь на левой полуоси ($\varphi \to -\pi$) в экспоненциально малую величину, сохранение которой «на фоне» экспоненциально большой функции (50.2) было бы незаконным. На том участке обхода, где $\psi(x)$ экспоненциально велико, из-за неточности квазиклассического приближения теряется экспоненциально малая добавка, которая при $\varphi \to -\pi$ могла бы превратиться в экспоненциально большой член, тем самым тоже теряющийся.

Подчеркнем, что это правило предполагает определенный вид волновой функции (бегущая направо волна) в классически разрешенной области и должно применяться именно для перехода от последней к классически недоступной области.

Вернемся теперь к вычислению коэффициента прохождения через потенциальный барьер. Пусть частица падает на барьер из области I слева направо. Тогда в области III позади барьера будет иметься лишь прошедшая через барьер волна, распространяющаяся вправо; волновую функцию в этой области напишем в виде

$$\psi = \sqrt{\frac{D}{v}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_b^x p\,dx + \frac{i\pi}{4}\right), \tag{50.3}$$

где $v = p/m$ — скорость частиц, а D — плотность потока в волне. По правилу (50.2) находим теперь волновую функцию в области II внутри барьера:

$$\psi = \sqrt{\frac{D}{|v|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\left|\int_x^b p\,dx\right|\right) = \sqrt{\frac{D}{|v|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^b p\,dx\right| - \frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right|\right). \tag{50.4}$$

Наконец, применив правило (47.5), получим в области I перед барьером:

$$\psi = 2\sqrt{\frac{D}{v}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^b |p|\,dx\right) \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^a p\,dx - \frac{\pi}{4}\right).$$

Эта функция, если положить в ней

$$D = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_a^b |p|\,dx\right), \tag{50.5}$$

принимает вид

$$\psi = \frac{2}{\sqrt{v}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx + \frac{\pi}{4}\right) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{v}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx + \frac{i\pi}{4}\right) + \frac{1}{\sqrt{v}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx - \frac{i\pi}{4}\right).$$

Первый член в ней (сводящийся при $x \to -\infty$ к плоской волне $\psi \sim e^{ipx/\hbar}$) описывает падающую на барьер волну, а второй — отраженную волну. Выбранная нормировка отвечает равной единице плотности потока в падающей волне, а потому величина D — плотность потока в прошедшей волне — совпадает с искомым коэффициентом прохождения через барьер. Подчеркнем, что эта формула применима лишь, если показатель экспоненты велик, так что само D мало [1]).

До сих пор предполагалось, что поле $U(x)$ удовлетворяет условию квазиклассичности на всем протяжении барьера (за исключением только непосредственной окрестности точек поворота). Фактически же часто приходится иметь дело с барьерами, в которых кривая потенциальной энергии с одной из сторон идет настолько круто, что квазиклассическое приближение неприменимо. Основной экспоненциальный множитель в D остается здесь тем же, что и в формуле (50.5), но предэкспоненциальный множитель (равный в (50.5) единице) меняется. Для его вычисления необходимо в принципе вычислить точную волновую функцию в неквазиклассической области и по соответствию с ней определить квазиклассическую волновую функцию внутри барьера.

З а д а ч и

1. Определить коэффициент прохождения через потенциальный барьер, изображенный на рис. 14: $U(x) = 0$ при $x < 0$, $U(x) = U_0 - Fx$ при $x > 0$; вычислить только экспоненциальный множитель.

Р е ш е н и е. Простое вычисление приводит к результату

$$D \sim \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar F}(U_0 - E)^{3/2}\right].$$

2. Определить вероятность выхода частицы (с равным нулю моментом) из центрально-симметричной потенциальной ямы: $U(r) = -U_0$ при $r < r_0$, $U(r) = \alpha/r$ при $r > r_0$ (рис. 15) [2]).

Р е ш е н и е. Центрально-симметричная задача сводится к одномерной, так что можно применять полученные выше формулы. Имеем

$$w \sim \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int_{r_0}^{\alpha/E}\sqrt{2m\left(\frac{\alpha}{r} - E\right)}\,dr\right].$$

[1]) С экспоненциальной малостью D связан и тот факт, что амплитуды падающей и отраженной волн в области I оказались одинаковыми; экспоненциально малая разница между ними в квазиклассическом приближении теряется.

[2]) Эта задача впервые рассматривалась *Г. Ф. Гамовым* (1928) и *Герни* и *Кондоном* (*R. W. Gurney, E. U. Condon*, 1929) в связи с теорией радиоактивного α-распада.

Вычисляя интеграл, окончательно получим

$$w \sim \exp\left\{-\frac{2\alpha}{\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}}\left[\arccos\sqrt{\frac{Er_0}{\alpha}} - \sqrt{\frac{Er_0}{\alpha}\left(1-\frac{Er_0}{\alpha}\right)}\right]\right\}.$$

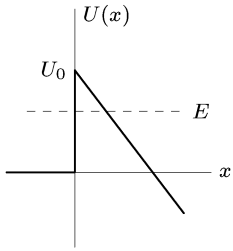


Рис. 14

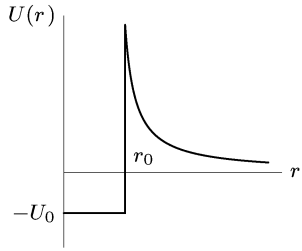


Рис. 15

В предельном случае $r_0 \to 0$ эта формула переходит в формулу

$$w \sim \exp\left(-\frac{\pi\alpha}{\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}}\right) = \exp\left(-\frac{2\pi\alpha}{\hbar v}\right).$$

Эти формулы применимы, когда показатель велик, т. е. $\alpha/\hbar v \gg 1$. Это условие, как и должно быть, совпадает с условием (49.11) квазиклассичности движения в кулоновом поле.

3. Поле $U(x)$ представляет собой две симметричные потенциальные ямы (I и II, рис. 16), разделенные барьером. Если бы барьер был непроницаем для частицы, то существовали бы уровни энергии, отвечающие движению частицы только в одной или в другой яме, одинаковые для обеих ям. Возможность перехода через барьер приводит к расщеплению каждого из этих уровней на два близких уровня, соответствующих состояниям, в которых частица движется одновременно в обеих ямах. Определить величину расщепления (поле $U(x)$ предполагается квазиклассическим).

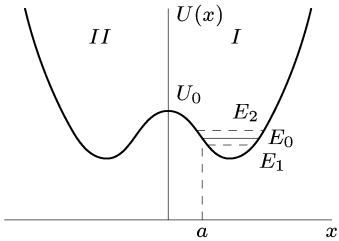


Рис. 16

Р е ш е н и е. Приближенное решение уравнения Шредингера в поле $U(x)$, отвечающее пренебрежению вероятностью перехода через барьер, строим с помощью квазиклассической волновой функции $\psi_0(x)$, описывающей движение (с некоторой энергией E_0) в одной яме (скажем, в яме I), т. е. экспоненциально затухающей в обе стороны от границ этой ямы; функция $\psi_0(x)$ предполагается нормированной так, что интеграл от ψ_0^2 по области ямы I равен единице. При учете малой вероятности туннелирования уровень E_0 расщепляется на уровни E_1 и E_2. Правильные волновые функции нулевого приближения, отвечающие этим уровням, представляют собой симметричную и антисимметричную комбинации функций $\psi_0(x)$ и $\psi_0(-x)$:

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(x) + \psi_0(-x)], \quad \psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(x) - \psi_0(-x)]. \qquad (1)$$

В области ямы I функция $\psi(-x)$ исчезающе мала по сравнению с $\psi_0(x)$, а в яме II — наоборот. Поэтому произведение $\psi_0(x)\psi_0(-x)$ исчезающе мало везде, и функции (1) нормированы так, что равны единице интегралы от их квадратов по ямам I и II.

Пишем уравнения Шредингера

$$\psi_0'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E_0 - U)\psi_0 = 0,$$

$$\psi_1'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E_1 - U)\psi_1 = 0,$$

умножаем первое на ψ_1, второе на ψ_0, вычитаем почленно и интегрируем по dx в пределах от 0 до ∞. Имея в виду, что при $x = 0$ $\psi_1 = \sqrt{2}\psi_0$, $\psi_1' = 0$ и что

$$\int\limits_0^\infty \psi_0\psi_1\,dx \approx \frac{1}{\sqrt{2}}\int\limits_0^\infty \psi_0^2\,dx = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

находим

$$E_1 - E_0 = -\frac{\hbar^2}{m}\psi_0(0)\psi_0'(0).$$

Аналогичным образом находим для $E_2 - E_0$ такое же выражение с обратным знаком. Таким образом,

$$E_2 - E_1 = \frac{2\hbar^2}{m}\psi_0(0)\psi_0'(0).$$

С помощью формулы (47.1) с коэффициентом C из (48.3) находим, что

$$\psi_0(0) = \sqrt{\frac{\omega}{2\pi v_0}}\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int\limits_0^a |p|\,dx\right), \quad \psi_0'(0) = \frac{mv_0}{\hbar}\psi_0(0),$$

где $v_0 = \sqrt{2(U_0 - E_0)/m}$. Таким образом,

$$E_2 - E_1 = \frac{\omega\hbar}{\pi}\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int\limits_{-a}^{a} |p|\,dx\right)$$

(a — точка поворота, отвечающая энергии E_0 — см. рис. 16).

4. Определить точное значение коэффициента прохождения D (не предполагая его малым) через параболический потенциальный барьер $U(x) = -kx^2/2$ (*E. C. Kemble*, 1935) [1]).

Р е ш е н и е. При любых значениях k и E движение квазиклассично на достаточно больших расстояниях $|x|$, где

$$p = \sqrt{2m\left(E + \frac{1}{2}kx^2\right)} \approx x\sqrt{mk} + E\sqrt{\frac{m}{k}}\frac{1}{x}$$

и асимптотический вид решения уравнения Шредингера есть

$$\psi = \text{const}\cdot\xi^{\pm i\varepsilon - 1/2}\exp(\pm i\xi^2/2),$$

[1]) Решение этой задачи можно применить также к прохождению в достаточной близости к вершине любого барьера $U(x)$, квадратично зависящего от x вблизи своего максимума.

где введены обозначения:

$$\xi = x\left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4}, \quad \varepsilon = \frac{E}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{k}}.$$

Нас интересует решение, которое при $x \to +\infty$ содержит лишь прошедшую через барьер волну, т. е. распространяющуюся слева направо. Положим

$$\psi = B\xi^{i\varepsilon-1/2}\exp(i\xi^2/2) \text{ при } x \to \infty, \tag{1}$$

$$\psi = (-\xi)^{-i\varepsilon-1/2}\exp(-i\xi^2/2) + A(-\xi)^{i\varepsilon-1/2}\exp(i\xi^2/2) \text{ при } x \to -\infty. \tag{2}$$

Первый член в (2) представляет собой падающую, а второй — отраженную волну (направлением распространения волны является то, в котором возрастает ее фаза). Связь между A и B может быть найдена, исходя из того, что асимптотическое выражение ψ справедливо во всей достаточно удаленной области плоскости комплексного переменного ξ. Проследим за изменением функции (1) при обходе вдоль полуокружности большого радиуса ρ в верхней полуплоскости ξ:

$$\xi = \rho e^{i\varphi}, \quad i\xi^2 = \rho^2(-\sin 2\varphi + i\cos 2\varphi),$$

причем φ меняется от 0 до π. В результате обхода функция (1) переходит во второй член в (2) с коэффициентом

$$A = B(e^{i\pi})^{i\varepsilon-1/2} = -iBe^{-\pi\varepsilon}; \tag{3}$$

на участке пути $(\pi/2 < \varphi < \pi)$, где модуль $|\exp(i\xi^2/2)|$ экспоненциально велик, теряется экспоненциально малая величина, которая должна была бы дать первый член в (2) [1]).

При выбранной в (2) нормировке падающей волны условие сохранения числа частиц имеет вид

$$|A|^2 + |B|^2 = 1. \tag{4}$$

Из (3) и (4) находим искомый коэффициент прохождения

$$D = |B|^2 = 1/(1 + e^{-2\pi\varepsilon}).$$

Эта формула справедлива при любых E. Если энергия отрицательна и велика по абсолютной величине, получаем $D \approx e^{-2\pi|\varepsilon|}$ в согласии с формулой (50.5). При $E > 0$ величина

$$R = 1 - D = 1/(1 + e^{2\pi\varepsilon})$$

есть коэффициент надбарьерного отражения.

§ 51. Вычисление квазиклассических матричных элементов

Непосредственное вычисление матричных элементов какой-либо физической величины f с помощью квазиклассических волновых функций представляет большие трудности. Мы предполагаем, что энергии состояний, для перехода между которыми

[1]) Обход же через нижнюю полуплоскость для определения A был бы непригоден, так как на участке пути $(-\pi < \varphi < -\pi/2)$, примыкающем к его левому краю (где ψ дается формулой (2)), член с $\exp(i\xi^2/2)$ экспоненциально мал по сравнению с членом с $\exp(-i\xi^2/2)$.

вычисляется матричный элемент, не близки друг к другу, так что последний не сводится к компоненте Фурье от величины f (§ 48). Трудности связаны с тем, что в силу экспоненциального (с большой мнимой экспонентой) характера волновых функций, подынтегральное выражение оказывается быстро осциллирующей величиной.

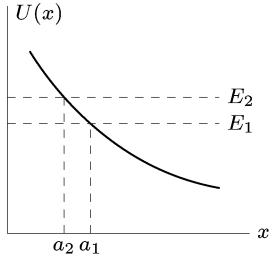


Рис. 17

Будем рассматривать одномерный случай (движение в поле $U(x)$) и предположим для простоты, что оператор физической величины f есть просто функция координаты x. Пусть ψ_1 и ψ_2 волновые функции, соответствующие некоторым значениям E_1 и E_2 энергии частицы (причем $E_2 > E_1$, рис. 17); будем считать, что ψ_1, ψ_2 выбраны вещественными. Мы должны вычислить интеграл

$$f_{12} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1 f \psi_2 \, dx. \tag{51.1}$$

Согласно (47.5) волновая функция ψ_1 в областях по обе стороны от точки поворота $x = a_1$ (в достаточном удалении от нее) имеет вид

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{C}{2\sqrt{|p_1|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\left|\int_{a_1}^{x} p_1 \, dx\right|\right) && \text{при } x < a_1, \\ \psi_1 &= \frac{C_1}{\sqrt{p_1}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{x} p_1 \, dx - \frac{\pi}{4}\right) && \text{при } x > a_1 \end{aligned} \tag{51.2}$$

и аналогично для ψ_2 (с заменой индекса 1 индексом 2).

Однако вычисление интеграла (51.1) путем подстановки в него этих асимптотических выражений для волновых функций дало бы неправильный результат. Дело в том, что, как мы увидим ниже, этот интеграл является экспоненциально малой величиной, между тем как подынтегральная функция сама по себе не мала. Поэтому уже относительно малое изменение последней изменяет, вообще говоря, порядок величины интеграла. Эта трудность может быть обойдена следующим образом.

Функцию ψ_2 представим в виде суммы $\psi_2 = \psi_2^+ + \psi_2^-$, разложив косинус (в области $x > a_2$) на сумму двух экспоненциальных

выражений. Согласно (50.2) будем иметь

$$\psi_2^+ = \frac{-iC_2}{2\sqrt{|p_2|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\left|\int\limits_{a_2}^{x} p_2\,dx\right|\right) \qquad \text{при } x < a_2,$$
$$\psi_2^+ = \frac{C_2}{2\sqrt{p_2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int\limits_{a_2}^{x} p_2\,dx - \frac{i\pi}{4}\right) \qquad \text{при } x > a_2; \tag{51.3}$$

функция ψ_2^- комплексно сопряжена с ψ_2^+ [$\psi_2^- = (\psi_2^+)^*$].

Интеграл (51.1) тоже разобьется на сумму двух комплексно сопряженных интегралов, $f_{12} = f_{12}^+ + f_{12}^-$, вычислением которых мы и займемся. Предварительно заметим, что интеграл

$$f_{12}^+ = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \psi_1 f \psi_2^+\,dx$$

сходится. Действительно, хотя функция ψ_2^+ в области $x < a_2$ экспоненциально возрастает, но зато функция ψ_1 в области $x < a_1$ еще быстрее экспоненциально убывает (поскольку везде в области $x < a_2$ имеем $|p_1| > |p_2|$).

Будем рассматривать координату x как комплексную переменную и сместим путь интегрирования с вещественной оси в верхнюю полуплоскость. Когда x получает положительное мнимое приращение, в функции ψ_1 (в области $x > a_1$) появляется возрастающий член, но зато функция ψ_2^+ убывает быстрее, так как везде в области $x > a_1$ имеем $p_2 > p_1$. Поэтому подынтегральное выражение убывает.

Смещенный путь интегрирования не проходит уже через точки $x = a_1, a_2$ на вещественной оси, вблизи которых квазиклассическое приближение неприменимо. Поэтому на всем пути можно пользоваться для ψ_1 и ψ_2^+ функциями, являющимися их асимптотическими выражениями в верхней полуплоскости. Это будут функции

$$\psi_1 = \frac{C_1}{2[2m(U-E_1)]^{1/4}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\int\limits_{a_1}^{x} \sqrt{2m(U-E_1)}\,dx\right),$$
$$\psi_2^+ = \frac{-iC_2}{2[2m(U-E_2)]^{1/4}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int\limits_{a_2}^{x} \sqrt{2m(U-E_2)}\,dx\right), \tag{51.4}$$

где корни определяются так, что на вещественной оси в области $x < a$ они положительны.

В интеграле

$$f_{12}^{+} = \frac{-iC_1C_2}{4\sqrt{2m}} \int \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_{a_1}^{x} \sqrt{2m(U-E_1)}\, dx - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{\hbar} \int_{a_2}^{x} \sqrt{2m(U-E_2)}\, dx \right) \frac{f(x)\, dx}{[(U-E_1)(U-E_2)]^{1/4}} \qquad (51.5)$$

поставим себе целью сместить путь интегрирования таким образом, чтобы, по возможности, уменьшить экспоненциальный множитель. Экспонента имеет экстремум лишь в точках, где $U(x) = \infty$ (при $E_1 \neq E_2$ ее производная по x не обращается в нуль ни в каких других точках). Поэтому смещение контура интегрирования в верхнюю полуплоскость ограничивается лишь необходимостью обходить особые точки функции $U(x)$; согласно общей теории линейных дифференциальных уравнений они совпадают с особыми точками волновых функций $\psi(x)$. Конкретный выбор контура зависит от конкретного вида поля $U(x)$. Так, если функция $U(x)$ имеет в верхней полуплоскости всего одну особую точку $x = x_0$, то интегрирование можно производить по пути изображенного на рис. 18 типа. Главную роль в интеграле играет непосредственная окрестность особой точки, так что искомый матричный элемент $f_{12} = 2\,\mathrm{Re}\, f_{12}^{+}$ в основном пропорционален экспоненциально малому выражению, которое можно представить в виде

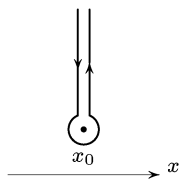


Рис. 18

$$f_{12} \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\, \mathrm{Im} \left[\int^{x_0} \sqrt{2m(E_2-U)}\, dx - \int^{x_0} \sqrt{2m(E_1-U)}\, dx \right] \right) \qquad (51.6)$$

(*Л. Д. Ландау*, 1932)[1]. В качестве нижних пределов интегралов можно выбрать любые точки в классически доступных областях; конкретный их выбор не влияет, очевидно, на мнимую

[1]) Произведенная при выводе (51.5), (51.6) замена волновых функций их асимптотическими выражениями законна, поскольку порядок величины интеграла, взятого по изображенному на рис. 18 контуру, определяется порядком величины подынтегрального выражения, и потому относительно малое изменение последнего не имеет существенного влияния на значение интеграла.

часть интегралов. Если функция $U(x)$ имеет несколько особых точек в верхней полуплоскости, то в качестве x_0 в (51.6) надо выбрать ту, для которой экспонента имеет наименьшее по абсолютной величине значение [1]).

Формула (51.6) упрощается в случае, когда энергии E_1 и E_2 близки, так что матричный элемент сводится, согласно результатам § 48, к компоненте Фурье по времени классической величины $f[x(t)]$. Полагая $E_{2,1} = E \pm \frac{\hbar\omega_{21}}{2}$ и разлагая по $\hbar\omega_{21}$, получаем

$$f_{12} \sim \exp\left(-\omega_{21} \operatorname{Im} \int^{x_0} \sqrt{\frac{m}{2(E-U)}}\, dx\right) = \exp(-\omega_{21} \operatorname{Im} \tau). \quad (51.6\,\text{а})$$

Величину

$$\tau = \int^{x_0} \sqrt{\frac{m}{2(E-U)}}\, dx = \int^{x_0} \frac{dx}{v(x)}$$

можно рассматривать как *комплексное время*, за которое частица достигает точки x_0 в комплексной плоскости x. (Величина же $v(x) = \sqrt{(2(U-E(x)))/m}$ есть соответствующая «комплексная скорость».) Легко убедиться в том, что (51.6 а) действительно дает приближенное выражение для компоненты Фурье $f[x(t)]$ при условии $\omega_{21} \operatorname{Im} \tau \gg 1$.

Вычисление квазиклассических матричных элементов для движения в центрально-симметричном поле производится тем же способом. Однако под $U(r)$ надо теперь понимать эффективную потенциальную энергию (сумма потенциальной и центробежной энергий), и для состояний с различными значениями l она будет различной. Имея в виду дальнейшие применения излагаемого метода, будем писать эффективные потенциальные энергии в двух состояниях в общем виде, как некоторые $U_1(r)$ и $U_2(r)$. Тогда показатель экспоненциального множителя в подынтегральном выражении в (51.5) будет иметь экстремум не только в точках, где $U_1(r)$ или $U_2(r)$ обращаются в бесконечность, но еще и в точках, где

$$U_2(r) - U_1(r) = E_2 - E_1. \quad (51.7)$$

[1]) Мы предполагаем, что сама величина $f(x)$ особых точек не имеет.

Отметим также, что оценка(51.6) для матричного элемента предполагает «нормальный» порядок величины предэкспоненциального множителя. Возможна, конечно, ситуация, когда этот множитель аномально мал в силу специфики задачи. Простейшим примером является $f(x) = \text{const}$. В этом случае матричный элемент равен нулю из-за ортогональности волновых функций, что не видно из выражения (51.6).

Поэтому в формуле

$$f_{12} \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\operatorname{Im}\left[\int^{r_0}\sqrt{2m(E_2-U_2)}\,dr - \int^{r_0}\sqrt{2m(E_1-U_1)}\,dr\right]\right) \tag{51.8}$$

среди конкурирующих значений r_0 надо иметь в виду не только особые точки $U_1(r)$ и $U_2(r)$, но и корни уравнения (51.7).

Центрально-симметричный случай отличается еще и тем, что интегрирование по dr в (51.1) производится в пределах от 0 (а не от $-\infty$) до $+\infty$:

$$f_{12} = \int_0^\infty \chi_1 f' \chi_2\, dr.$$

В этом отношении надо различать два случая. Если подынтегральное выражение есть четная функция от r, то интегрирование можно формально распространить на всю область от $-\infty$ до $+\infty$, так что никаких отличий от предыдущего не возникает. Этот случай может иметь место, если $U_1(r)$ и $U_2(r)$ — четные функции r $[U(-r) = U(r)]$. Тогда волновые функции $\chi_1(r)$ и $\chi_2(r)$ — либо четные, либо нечетные функции (см. § 21)[1]), и если функция $f(r)$ тоже четна или нечетна, то произведение $\chi_1 f \chi_2$ может оказаться четным.

Если же подынтегральное выражение не является четным (что во всяком случае имеет место, если $U(r)$ не является четной), то начало пути интегрирования не может быть сдвинуто из точки $r = 0$, и в число конкурирующих в (51.8) значений r_0 надо включить также и значение $r_0 = 0$.

Задачи

1. Вычислить квазиклассические матричные элементы (ограничиваясь экспоненциальным множителем) в поле $U = U_0 e^{-\alpha x}$.

Решение. $U(x)$ обращается в бесконечность только при $x \to -\infty$. Соответственно этому, полагаем в (51.6) $x_0 = -\infty$. Интегрирование можно распространить до $+\infty$. Каждый из двух интегралов в отдельности расходится на пределе $-\infty$. Поэтому вычисляем их сначала в пределах от $-x$ до $+\infty$ и затем переходим к пределу $x \to \infty$. В результате получим

$$f_{12} \sim \exp\left[-\frac{\pi m}{\alpha\hbar}(v_2 - v_1)\right],$$

[1]) При четном $U(r)$ радиальная волновая функция $R(r)$ четна (нечетна) при четном (нечетном) l, как это видно из ее поведения при малых r (где $R \sim r^l$).

где $v_i = \sqrt{2E_1/m}$, $v_2 = \sqrt{2E_2/m}$ — скорости частицы на бесконечности ($x \to \infty$), где движение является свободным,

2. То же в кулоновом поле $U = \alpha/r$ для переходов между состояниями с $l = 0$.

Р е ш е н и е. Единственной особой точкой функции $U(r)$ является точка $r = 0$. Соответствующий интеграл вычислен в задаче 2 § 50. В результате получаем по формуле (51.8)

$$f_{12} \sim \exp\left[\frac{\pi\alpha}{\hbar}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)\right].$$

3. То же для ангармонического осциллятора с потенциальной энергией

$$U(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 + \beta x^4$$

при условии

$$\hbar\omega \ll E_1, E_2 \ll \frac{m^2\omega^4}{\beta}. \tag{1}$$

Р е ш е н и е. Обобщение рассуждений в тексте на случай финитного движения показывает, что формула (51.6) по-прежнему справедлива. В качестве x_0 следует выбрать точки $x \to \pm\infty$, причем обе дают вклад одного порядка. Имеем

$$f_{12} \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\left[\int_{a_2}^{-\infty}\sqrt{2m(U-E_2)}\,dx - \int_{a_1}^{-\infty}\sqrt{2m(U-E_1)}\,dx\right]\right).$$

При условии (1) главный вклад дает область

$$\sqrt{\frac{E_1}{m\omega^2}}, \sqrt{\frac{E_2}{m\omega^2}} \ll |x| \ll \sqrt{\frac{m\omega^2}{\beta}}, \tag{2}$$

в которой

$$\frac{m\omega^2}{2}x^2 \gg E_1, E_2, \beta x^4.$$

Разлагая показатель экспоненты по степеням $(E_{1,2}/U)$ (причем члены нулевого порядка сокращаются) и пренебрегая βx^4, имеем

$$f_{12} \sim \exp\left(-\frac{E_2}{\hbar\omega}\int\frac{d|x|}{|x|} + \frac{E_1}{\hbar\omega}\int\frac{d|x|}{|x|}\right).$$

Логарифмически расходящиеся интегралы следует обрезать на границах области (2), т. е. при $x \sim \sqrt{(m\omega^2)/\beta}$ сверху и $x \sim a_2 \sim \sqrt{E_2/(m\omega^2)}$, $x \sim a_1 \sim \sqrt{E_1/(m\omega^2)}$ снизу. В результате

$$f_{12} \sim \exp\left(-\frac{E_2}{2\hbar\omega}\ln\frac{m^2\omega^4}{\beta E_2} + \frac{E_1}{2\hbar\omega}\ln\frac{m^2\omega^4}{\beta E_1}\right).$$

Вводя номера состояний

$$n_1 \approx E_1/\hbar\omega, \quad n_2 \approx E_2/\hbar\omega,$$

запишем ответ в виде

$$f_{12} \sim \frac{n_2^{n_2/2}}{n_1^{n_1/2}}\left(\frac{\beta\hbar}{m\omega^3}\right)^{(n_2-n_1)/2}.$$

Поскольку в решении существенны большие значения x, ответ справедлив для $f(x)$, не слишком быстро растущей на бесконечности. Если $f(x)$ представляет собой полином, то его степень должна быть мала по сравнению с $(n_2 - n_1)$.

§ 52. Вероятность перехода в квазиклассическом случае

Прохождение через потенциальный барьер является примером процесса, который в классической механике вообще невозможен. В квазиклассическом случае вероятность таких процессов экспоненциально мала. Соответствующий показатель экспоненты может быть определен следующим образом.

Рассматривая переход какой-либо системы из одного состояния в другое, решаем соответствующие классические уравнения движения и находим «траекторию» перехода, оказывающуюся, однако, комплексной в соответствии с неосуществимостью процесса в классической механике. В частности, оказывается, вообще говоря, комплексной «точка перехода» q_0, в которой имеет место формальный переход системы из одного состояния в другое; положение этой точки определяется классическими законами сохранения. Далее, вычисляем действие $S_1(q_1, q_0) + S_2(q_0, q_2)$ для движения системы в первом состоянии от некоторого исходного положения q_1 до «точки перехода» q_0 и затем во втором состоянии от q_0 до окончательного положения q_2. Искомая вероятность процесса определится тогда формулой

$$w \sim \exp\Big\{-\frac{2}{\hbar}\operatorname{Im}\left[S_1(q_1, q_0) + S_2(q_0, q_2)\right]\Big\}. \tag{52.1}$$

Если положение «точки перехода» неоднозначно, должно быть выбрано то из них, для которого показатель в (52.1) имеет наименьшее по абсолютной величине значение (в то же время, разумеется, это значение должно быть достаточно велико для того, чтобы формула (52.1) была вообще применима)[1].

Формула (52.1) находится в соответствии с полученным в предыдущем параграфе правилом вычисления квазиклассических матричных элементов. Следует, однако, подчеркнуть, что вычисление предэкспоненциального коэффициента в вероятности такого рода переходов по квадрату соответствующего матричного элемента было бы неправильным.

Основанный на формуле (52.1) метод *комплексных классических траекторий* имеет общий характер и применим к переходам в системах с любым числом степеней свободы (*Л. Д. Ландау*,

[1]) Если потенциальная энергия системы сама имеет особые точки, то эти точки тоже должны входить в число конкурирующих значений q_0.

1932). Если точка перехода вещественна, но лежит в классически недоступной области, то (в простейшем случае одномерного движения) формула (52.1) совпадает с выражением (50.5) для вероятности прохождения через потенциальный барьер.

Надбарьерное отражение. Применим (52.1) к одномерной задаче о надбарьерном отражении — отражению частицы с энергией, превосходящей высоту барьера. В этом случае под q_0 надо понимать комплексную координату x_0 «точки остановки» , в которой частица меняет направление своего движения на обратное, т. е. комплексный корень уравнения $U(x) = E$. Покажем, каким образом в этом случае можно вычислить коэффициент отражения также и с большей точностью — вместе с предэкспоненциальным коэффициентом.

Мы снова (как и в § 50) должны установить соответствие между волновыми функциями далеко справа (прошедшая волна) и далеко слева от барьера (падающая + отраженная волны). Это легко сделать способом, аналогичным примененному уже в § 47, 50, рассматривая ψ как функцию комплексной переменной x.

Напишем прошедшую волну в виде

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^{x} p\, dx \right)$$

(где x_1 — какая-либо точка на вещественной оси) и проследим за ее изменением при обходе в верхней полуплоскости по пути C, огибающему (на достаточном удалении) точку поворота x_0 (рис. 19); последняя часть этого пути должна проходить целиком в настолько удаленной влево области, чтобы вдоль нее погрешность приближенной (квазиклассической) волновой функции падающей волны была меньше искомой малой величины ψ_-. Обход точки x_0 приводит к изменению знака корня $\sqrt{E - U(x)}$ и по возвращении на вещественную ось функция ψ_+ перейдет, следовательно, в волну ψ_-, распространяющуюся влево, т. е. в отраженную волну [1]) .Поскольку амплитуды падающей и прошедшей волн можно считать совпадающими, искомый коэффициент отражения R определится просто

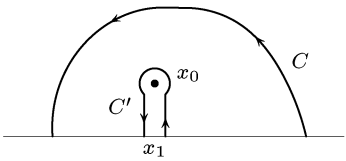


Рис. 19

[1]) Обход же по пути, проходящему под точкой x_0 (например, просто вдоль самой вещественной оси), переведет функцию ψ_+ в падающую волну.

как отношение квадратов модулей ψ_- и ψ_+:

$$R = \left|\frac{\psi_-}{\psi_+}\right|^2 = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\operatorname{Im}\int\limits_C p\,dx\right). \tag{52.2}$$

После того, как эта формула получена, можно любым образом деформировать путь интегрирования в экспоненте; если превратить его в указанный на рис. 19 путь C', то интеграл сведется к удвоенному интегралу по пути от x_1 до x_0 и мы получим

$$R = e^{-4\sigma(x_1,x_0)/\hbar}, \quad \sigma(x_1,x_0) = \operatorname{Im}\int\limits_{x_1}^{x_0} p(x)\,dx; \tag{52.3}$$

поскольку на всей вещественной оси функция $p(x)$ вещественна, то выбор x_1 несуществен [1]). Обратим внимание на то, что предэкспоненциальный множитель в (52.3) оказывается равным единице (*В. Л. Покровский, С. К. Саввиных, Ф. Р. Улинич*, 1958) [2]).

Как уже указывалось, из всех возможных значений x_0 должно быть выбрано то, для которого показатель в (52.3) имеет наименьшее по абсолютной величине значение, причем это значение должно еще быть достаточно большим по сравнению с единицей. (Разумеется, должны рассматриваться лишь точки x_0, для которых $\sigma > 0$, т. е. точки, лежащие в верхней полуплоскости.) Подразумевается также, что если сама потенциальная энергия $U(x)$ имеет особые точки в верхней полуплоскости, то для них интеграл $\sigma(x_1,x_0)$ имеет бóльшие значения [3]). В противном случае именно такая точка определит значение показателя, но предэкспоненциальный коэффициент будет уже не тем, что в (52.3). Последнее условие заведомо нарушается при увеличении энергии E, если $U(x)$ обращается в бесконечность где-либо

[1]) В некоторых случаях интересны не только амплитудные, но и фазовые соотношения между падающей и отраженной волнами. Эти соотношения характеризуются амплитудой отражения, выражающейся через введенные в § 25 коэффициенты α и β. С помощью проведенных выше рассуждений легко показать, в частности, что амплитуда отражения падающей слева волны есть

$$\left(-\frac{\beta^*}{\alpha^*}\right) = -i\exp\left[\frac{2i}{\hbar}\left(\int\limits_{x_1}^{x_0} p\,dx + p_1 x_1\right)\right], \quad x_1 \to -\infty.$$

(Множитель $(-i)$ связан с изменением фазы предэкспоненциального множителя при обходе точки ветвления, ср. § 47.)

[2]) Изложенный вывод этого результата принадлежит *Л. Д. Ландау* (1961).

[3]) Отметим, что контур C на рис. 19 должен проходить ниже особых точек функции $U(x)$.

в верхней полуплоскости: наступает момент, когда точка x_0, в которой $U = E$, настолько сближается с точкой x_∞, в которой $U = \infty$, что обе дают сравнимый вклад в коэффициент отражения (интеграл $\sigma(x_\infty, x_0) \sim 1$) и формула (52.3) становится неприменимой. В предельном случае, когда E настолько велико, что указанный интеграл мал по сравнению с единицей, становится применимой теория возмущений (см. задачу 2)[1]).

Задачи

1. В квазиклассическом приближении с экспоненциальной точностью определить вероятность распада дейтрона при столкновении с тяжелым ядром, рассматриваемым как неподвижный центр кулонова поля (*Е. М. Лифшиц*, 1939).

Р е ш е н и е. Наибольший вклад в вероятность реакции вносят столкновения с нулевым орбитальным моментом. В квазиклассическом приближении это — «лобовые» столкновения, в которых движение частиц сводится к одномерному.

Пусть E — энергия дейтрона, измеренная в единицах ε — энергии связи протона и нейтрона в нем; E_n и E_p — энергии освободившихся нейтрона и протона (в тех же единицах). Введем также безразмерную координату $q = r/(Ze^2/\varepsilon)$ (Ze — заряд ядра), а ее значение (вообще говоря, комплексное) в «точке перехода», т. е. в «момент распада» дейтрона, обозначим через q_0. Представим E_n, E_p, E в виде

$$E_n = v_n^2/2, \quad E_p = v_p^2/2 + 1/q_0, \quad E = v_d^2 + 1/q_0; \tag{1}$$

v_n, v_p, v_d — «скорости» частиц в момент распада, измеренные в единицах $\sqrt{\varepsilon/m}$ (m — масса нуклона); v_n вещественна и совпадает со скоростью освободившегося нейтрона, а v_p и v_d комплексны. Условия сохранения энергии и импульса в точке перехода дают

$$E_p + E_n = E - 1, \quad v_p + v_n = 2v_d, \tag{2}$$

откуда

$$v_p = 2i + v_n, \quad v_d = i + v_n, \quad 1/q_0 = E + 1 - v_n^2 + 2iv_n.$$

Действие системы до перехода отвечает движению дейтрона в поле ядра до точки распада; его мнимая часть

$$\operatorname{Im} S_1 = Ze^2\sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \operatorname{Im} \int\limits_\infty^{q_0} \sqrt{4\left(E - \frac{1}{q}\right)}\, dx = \\ = Ze^2\sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \operatorname{Im} \left\{2q_0 v_d - \frac{2}{\sqrt{E}} \operatorname{Arch} \sqrt{q_0 E}\right\}. \tag{3}$$

После перехода действие отвечает движению нейтрона и протона от точки

[1]) Промежуточный случай рассмотрен *В. Л. Покровским* и *И. М. Халатниковым* (ЖЭТФ. 1961. Т. 40. С. 1713).

распада:

$$\operatorname{Im} S_2 = Ze^2\sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}\operatorname{Im}\left\{\int\limits_{q_0}^{\infty} v_n\,dq + \int\limits_{q_0}^{\infty}\sqrt{2\left(E_p-\frac{1}{q}\right)}\,dq\right\} =$$

$$= Ze^2\sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}\operatorname{Im}\left\{-v_n q_0 - v_p q_0 + \sqrt{\frac{2}{E_p}}\operatorname{Arch}\sqrt{q_0 E_p}\right\}. \quad (4)$$

Согласно (52.1) вероятность процесса

$$w \sim \exp\left\{-\frac{2Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}\operatorname{Im}\left[\sqrt{\frac{2}{E_p}}\operatorname{Arch}\sqrt{q_0 E_p} - \frac{2}{\sqrt{E}}\operatorname{Arch}\sqrt{q_0 E}\right]\right\}. \quad (5)$$

В соответствии с происхождением первого и второго Arch в квадратных скобках из выражений (4) и (3) знаки их мнимых частей должны совпадать со знаками соответственно $\operatorname{Im} v_p$ и $\operatorname{Im} v_d$ (знаки же последних в решении уравнений (2) выбраны так, чтобы в результате получилось $\operatorname{Im}(S_1+S_2)>0$).

В виду экспоненциального характера зависимости w от E_n суммарная вероятность распада (со всеми значениями E_n и $E_p = E-1-E_n$) определяется минимальным (по абсолютной величине) значением показателя экспоненты как функции от E_n. Анализ показывает, что это значение достигается при $E_n \to 0$. При этом $q_0 = 1/(E+1)$ и из (5) находим

$$w \sim \exp\left\{-\frac{2Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}\left[\sqrt{\frac{2}{E-1}}\arccos\sqrt{\frac{E-1}{E+1}} - \frac{2}{\sqrt{E}}\arccos\sqrt{\frac{E}{E+1}}\right]\right\}.$$

Условие применимости этой формулы состоит в большой (по сравнению с единицей) величине показателя экспоненты.

Вычислив мнимую часть действия $S = S_1 + S_2$ при отличных от нуля значениях E_n, можно найти распределение освобождающихся частиц по энергиям. Вблизи значения $E_n = 0$ имеем [1])

$$\operatorname{Im} S(E_n) - \operatorname{Im} S(0) \approx E_n\left(\frac{d\operatorname{Im} S}{dE_n}\right)_{E_n=0}.$$

Вычисление производной приводит к результату:

$$\frac{dw}{dE_n} \sim \exp\left\{-\frac{2Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}E_n\left[\frac{3-E}{(E-1)(E+1)^2} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{1}{\sqrt{2(E-1)^3}}\arccos\sqrt{\frac{E-1}{E+1}}\right]\right\}.$$

2. Определить коэффициент надбарьерного отражения при таких энергиях частицы, когда применима теория возмущений.

Р е ш е н и е получается по формуле (43.1), в которой начальная и конечная волновые функции — плоские волны, распространяющиеся в противоположных направлениях и нормированные соответственно на единичную

[1]) При $E_n = 0$ функция $\operatorname{Im} S(E_n)$ имеет угловую точку, от которой возрастает в обе стороны — положительных и отрицательных E_n (значения $E_n < 0$ отвечали бы захвату нейтрона ядром).

плотность потока и на δ-функцию импульса, деленного на $2\pi\hbar$. При этом $d\nu = dp'/2\pi\hbar$, где p' — импульс после отражения. Произведя в (43.1) интегрирование по dp' (с учетом наличия δ-функции), получим

$$R = \frac{m^2}{\hbar^2 p^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty} U(x)e^{2ipx/\hbar}\,dx\right|^2. \qquad (1)$$

Эта формула справедлива, если выполняется условие применимости теории возмущений: $Ua/\hbar v \ll 1$, где a — ширина барьера (см. примеч. на с. 205), и в то же время $pa/\hbar \lesssim 1$. Последнее условие обеспечивает неэкспоненциальный характер зависимости $R(p)$; в противном случае вопрос о применимости формулы (1) требует дальнейшего исследования.

3. Определить коэффициент надбарьерного отражения от квазиклассического барьера в случае, когда функция $U(x)$ при $x = x_0$ имеет излом.

Р е ш е н и е. Если функция $U(x)$ имеет какую-либо особенность при вещественном x, коэффициент отражения определяется в основном полем вблизи этой точки и для его вычисления можно формально применить теорию возмущений, не требуя при этом соблюдения условия ее применимости при всех x; достаточно выполнения условия квазиклассичности. Мы приходим тогда к формуле (1) задачи 2 с той лишь разницей, что вместо импульса падающей частицы в ней должно стоять значение функции $p(x)$ при $x = x_0$.

Выбирая в данном случае точку излома в качестве точки $x = 0$, имеем вблизи нее:

$$U = -F_1 x \text{ при } x > 0, \quad U = -F_2 x \text{ при } x < 0$$

с различными F_1 и F_2. Интегрирование по dx производится путем введения в подынтегральное выражение затухающего множителя $e^{\pm\lambda x}$ (после чего полагаем $\lambda \to 0$). В результате найдем

$$R = \frac{m^2\hbar^2}{16p_0^6}(F_2 - F_1)^2,$$

где $p_0 = p(0)$.

§ 53. Переходы под влиянием адиабатических возмущений

Мы уже упоминали в § 41, что в пределе сколь угодно медленно меняющегося со временем возмущения вероятность перехода системы из одного состояния в другое стремится к нулю. Рассмотрим теперь этот вопрос количественно, вычислив вероятность перехода под влиянием медленно меняющегося (адиабатического) воозмущения (*Л. Д. Ландау*, 1961).

Пусть гамильтониан системы есть медленно меняющаяся функция времени, стремящаяся к определенным пределам при $t \to \pm\infty$. Пусть, далее, $\psi_n(q,t)$ и $E_n(t)$ — собственные функции и собственные значения энергии (зависящие от времени, как от параметра), получающиеся в результате решения уравнения Шредингера $\widehat{H}(t)\psi_n = E_n\psi_n$; ввиду адиабатического характера временного изменения $\widehat{H}$ зависимости E_n и ψ_n от времени также

являются медленными. Стоящая перед нами задача состоит в определении вероятности w_{21} нахождения системы при $t \to +\infty$ в некотором состоянии ψ_2, если при $t \to -\infty$ она находилась в состоянии ψ_1.

Медленность возмущения приводит к большой длительности «процесса перехода», и потому изменение действия за это время (даваемое интегралом $-\int E(t)dt$) велико. В этом смысле поставленная задача имеет квазиклассический характер и в определении искомой вероятности перехода существенную роль играют те значения $t = t_0$, для которых

$$E_1(t_0) = E_2(t_0) \tag{53.1}$$

и которые как бы соответствуют «моменту перехода» в классической механике (ср. § 52); в действительности, разумеется, такой переход классически невозможен, что выражается комплексностью корней уравнения (53.1). В связи с этим возникает необходимость в исследовании свойств решений уравнения Шредингера при комплексных значениях параметра t в окрестности точки $t = t_0$, в которой два собственных значения энергии становятся равными.

Как мы увидим, вблизи этой точки собственные функции ψ_1, ψ_2 сильно зависят от t. Для определения этой зависимости введем предварительно их линейные комбинации (обозначим их через φ_1, φ_2), удовлетворяющие условиям

$$\int \varphi_1^2\, dq = \int \varphi_2^2\, dq = 0, \quad \int \varphi_1\varphi_2\, dq = 1. \tag{53.2}$$

Этого всегда можно достичь надлежащим выбором комплексных коэффициентов (функций от t). Функции φ_1, φ_2 уже не имеют особенности при $t = t_0$.

Будем теперь искать собственные функции в виде линейных комбинаций

$$\psi = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2. \tag{53.3}$$

При этом надо иметь в виду, что при комплексных значениях «времени» t зависящий от него оператор $\widehat{H}(t)$ (вида (17.4)) по-прежнему совпадает со своим транспонированным ($\widehat{H} = \widetilde{\widehat{H}}$), но уже не является эрмитовым ($\widehat{H} \neq \widetilde{\widehat{H}}^*$), поскольку потенциальная энергия $U(t) \neq U(t)^*$.

Подставим (53.3) в уравнение Шредингера и, умножив его слева один раз на φ_1, а другой раз на φ_2, проинтегрируем по dq. Введя обозначения

$$H_{ik}(t) = \int \varphi_i \widehat{H} \varphi_k\, dq \tag{53.4}$$

и учитывая, что $H_{12} = H_{21}$ ввиду указанного свойства гамильтониана, получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} H_{11}a_1 + H_{12}a_2 &= Ea_2, \\ H_{12}a_1 + H_{22}a_2 &= Ea_1. \end{aligned} \tag{53.5}$$

Условие разрешимости этой системы дает уравнение $(H_{12}-E)^2 = H_{11}H_{22}$, корни которого определяют собственные значения энергии

$$E = H_{12} \pm \sqrt{H_{11}H_{22}}. \tag{53.6}$$

После этого из (53.5) находим

$$a_2/a_1 = \pm\sqrt{H_{11}/H_{22}}. \tag{53.7}$$

Из (53.6) видно, что для совпадения в точке $t = t_0$ двух собственных значений в ней должно обращаться в нуль H_{11} или H_{22}; пусть это будет H_{11}. Обращение функции в нуль в регулярной точке происходит, вообще говоря, пропорционально $t - t_0$. Поэтому

$$E(t) - E(t_0) = \pm\,\mathrm{const}\cdot\sqrt{t - t_0}, \tag{53.8}$$

т. е. $E(t)$ имеет при $t = t_0$ точку ветвления. При этом и $a_2 \sim \sim \sqrt{t - t_0}$, так что в точке $t = t_0$ имеется всего одна собственная функция, совпадающая с φ_1.

Мы видим теперь, что поставленная задача формально полностью аналогична рассмотренной в § 52 задаче о надбарьерном отражении. Мы имеем дело с «квазиклассической по времени» волновой функцией $\Psi(t)$ (вместо квазиклассической по координате функции в § 52), и требуется определить член вида $c_2\psi_2 \exp(-iE_2t/\hbar)$ в волновой функции при $t \to +\infty$, если при $t \to -\infty$ волновая функция $\Psi(t) = \psi_1 \exp(-iE_1t/\hbar)$ (аналогично задаче об определении отраженной волны при $x \to -\infty$ по прошедшей волне при $x \to +\infty$); искомая вероятность перехода $w_{21} = |c_2|^2$. При этом действие $S = -\int E(t)\,dt$ выражается интегралом по времени от функции, имеющей комплексные точки ветвления (подобно тому, как имела комплексные точки ветвления функция $p(x)$ в интеграле $\int p\,dx$). Поэтому рассматриваемая задача решается путем обхода в плоскости комплексного переменного t (от больших отрицательных к большим положительным значениям), полностью аналогично тому, как это было сделано в § 52 в плоскости переменного x, и мы не будем повторять здесь соответствующих рассуждений.

Будем считать, что на вещественной оси $E_2 > E_1$; тогда обход должен совершаться в верхней полуплоскости комплекс-

ного t (при смещении в которую отношение $e^{-iE_2t/\hbar}/e^{-E_1t/\hbar}$ растет). В результате получим формулу (аналогичную формуле (52.2))

$$w_{21} = \exp\left(\frac{2}{\hbar}\,\mathrm{Im}\int\limits_{C'} E(t)\,dt\right), \tag{53.9}$$

где интегрирование производится по изображенному на рис. 19 контуру, но в направлении слева направо.

На левой ветви этого контура $E = E_1$, а на правой $E = E_2$. Поэтому можно переписать (53.9) в виде

$$w_{21} = \exp\left(-2\,\mathrm{Im}\int\limits_{t_1}^{t_2} \omega_{21}(t)\,dt\right), \tag{53.10}$$

где $\omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar$; t — любая точка на вещественной оси t, а в качестве t_0 должен быть взят тот из находящихся в верхней полуплоскости корней уравнения (53.1), для которого показатель экспоненты в (53.10) имеет наименьшее по абсолютной величине значение[1]). Кроме того, с прямым переходом из состояния *1* в состояние *2* могут конкурировать также «пути перехода» через различные промежуточные состояния, вероятности которых выражаются аналогичными формулами. Так, для перехода по «пути» *1→3→2* интеграл в (53.10) заменяется суммой интегралов

$$\int\limits_{t_0^{(31)}} \omega_{31}(t)\,dt + \int\limits_{t_0^{(23)}} \omega_{23}(t)\,dt,$$

в верхних пределах которых стоят «точки пересечения» соответственно термов $E_1(t)$, $E_3(t)$ и $E_2(t)$, $E_3(t)$; этот результат получается путем обхода по контуру, охватывающему обе эти комплексные точки[2]).

Задача

Определить изменение адиабатического инварианта классического осциллятора, подчиняющегося уравнению

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2(t)x = 0 \tag{1}$$

[1]) В числе конкурирующих значений t_0 должны учитываться также и точки, в которых $E(t)$ обращается в бесконечность (но для таких точек предэкспоненциальный коэффициент в (53.10) был бы другим).

[2]) Случай промежуточных состояний, относящихся к непрерывному спектру, требует особого рассмотрения.

при медленном изменении частоты $\omega(t)$ от ее значения ω_1 при $t \to -\infty$ до ω_2 при $t \to \infty$ (*А. М. Дыхне*, 1960),

Р е ш е н и е. Уравнение (1) получается из уравнения Шредингера переобозначениями

$$\psi \to x, \quad x \to t; \quad p(x)/\hbar = k(x) \to \omega(t),$$

после чего задача оказывается формально эквивалентной задаче об отражении от потенциального барьера, рассмотренной в § 25. Это позволяет свести вычисление изменения адиабатического инварианта к вычислению амплитуды отражения.

Запишем решение (1) при $t \to \mp\infty$ как

$$x = A_1 e^{i\omega_1 t} + A_1^* e^{-i\omega_1 t}, \quad x \to -\infty,$$
$$x = A_2 e^{i\omega_2 t} + A_2^* e^{-i\omega_2 t}, \quad x \to \infty.$$

Согласно (25.6)

$$A_2 = \alpha A_1 + \beta A_1^*. \tag{2}$$

Адиабатический инвариант для осциллятора равен E/ω, так что

$$I_1 = m\omega_1 \overline{x_2} = 2m\omega_1 |A_1|^2, \quad I_2 = 2m\omega_2 |A_2|^2,$$

или, подставляя (2):

$$I_2 = 2m\omega_2 [(|\alpha|^2 + |\beta|^2)|A_1|^2 + 2\,\mathrm{Re}\,(\alpha\beta^* A_1^2)].$$

Используя соотношение (25.7), имеющее в наших обозначениях вид $|\alpha|^2 = |\beta|^2 + \omega_1/\omega_2$, находим

$$I_2 - I_1 = 4m\omega_2 [|\beta|^2 |A_1|^2 + \mathrm{Re}\,(\alpha\beta^* A_1^2)]. \tag{3}$$

Рассматриваемый случай медленного изменения $\omega(t)$ соответствует в задаче об отражении от барьера квазиклассической ситуации предыдущего параграфа. В такой ситуации β экспоненциально мало, а $|\alpha|^2 \approx \omega_1/\omega_2$. (Предполагается, что $\omega^2(t)$ не имеет особенностей или нулей на вещественной оси t.) Изложенный в предыдущем параграфе метод вычисления амплитуды отражения дает для $I_2 - I_1$ оценку

$$\Delta I = I_2 - I_1 \sim |\beta| \sim \exp\left(-2\,\mathrm{Im} \int_{t_1}^{t_0} \omega(t)\,dt\right),$$

где t_0 — особая точка в верхней полуплоскости t, дающая наибольший вклад в ΔI. Эта формула совпадает с результатами § 51 (см. т. I) для рассматриваемого случая гармонического осциллятора. В случае, когда $\omega^2(t)$ имеет в верхней полуплоскости простой нуль, формулы предыдущего параграфа позволяют найти и предэкспоненциальный множитель. (См. примеч. на с. 241.)

Отметим, что второй — главный — член в (3) зависит от начальной фазы колебаний. При усреднении по этой фазе он обращается в нуль, так что

$$\overline{\Delta I} \approx 2RI_1,$$

где $R \approx \dfrac{\omega_2}{\omega_1}|\beta|^2$ — «коэффициент отражения».

ГЛАВА VIII

СПИН

§ 54. Спин

Как в классической, так и в квантовой механике закон сохранения момента возникает как результат изотропии пространства по отношению к замкнутой системе. Уже в этом проявляется связь момента со свойствами симметрии по отношению к вращениям. Но в квантовой механике эта связь становится в особенности глубокой, делаясь по существу основным содержанием понятия о моменте, тем более, что классическое определение момента частицы как произведения $[\mathbf{rp}]$ теряет здесь свой непосредственный смысл в виду одновременной неизмеримости радиуса-вектора и импульса.

Мы видели в § 28, что задание значений l и m определяет угловую зависимость волновой функции частицы, а тем самым — все ее свойства симметрии по отношению к вращениям. В наиболее общем виде формулировка этих свойств сводится к указанию закона преобразования волновых функций при поворотах системы координат.

Неизменной[1]) волновая функция ψ_{LM} системы частиц (с заданными значениями момента L и его проекции M) остается лишь при повороте системы координат вокруг оси z. Всякий же поворот, меняющий направление оси z, приводит к тому, что проекция момента на ось z уже не будет иметь определенного значения. Это значит, что в новых координатных осях волновая функция превратится, вообще говоря, в суперпозицию (линейную комбинацию) $2L+1$ функций, отвечающих различным возможным (при заданном L) значениям M. Можно сказать, что при поворотах системы координат $2L+1$ функций ψ_{LM} преобразуются друг через друга[2]). Закон этого преобразования, т. е. коэффициенты суперпозиции (как функции углов поворота ко-

[1]) С точностью до несущественного фазового множителя.

[2]) По математической терминологии, эти функции осуществляют собой так называемые *неприводимые представления* группы вращений. Число преобразующихся друг через друга функций называют *размерностью* представления, причем предполагается, что это число не может быть уменьшено никаким выбором каких-либо других линейных комбинаций этих функций.

ординатных осей), полностью определяется заданием значения L. Таким образом, момент приобретает смысл квантового числа, классифицирующего состояния системы по их трансформационным свойствам по отношению к вращениям системы координат. Этот аспект понятия момента в квантовой механике в особенности существен в связи с тем, что он не связан непосредственно с явной зависимостью волновых функций от углов; закон их преобразования друг через друга может быть сформулирован сам по себе, без ссылки на эту зависимость.

Рассмотрим сложную частицу (скажем, атомное ядро), покоящуюся как целое и находящуюся в определенном внутреннем состоянии. Помимо определенной внутренней энергии она обладает также и определенным по своей величине L моментом, связанным с движением частиц внутри нее; этот момент может еще иметь $2L+1$ различных ориентаций в пространстве. Другими словами, при рассмотрении движения сложной частицы как целого мы должны, наряду с ее координатами, приписывать ей еще и одну дискретную переменную — проекцию ее внутреннего момента на некоторое избранное направление в пространстве.

Но при указанном выше понимании смысла момента становится несущественным вопрос о его происхождении, и мы приходим естественным образом к представлению о «собственном» моменте, который должен быть приписан частице вне зависимости от того, является ли она «сложной» или «элементарной».

Таким образом, в квантовой механике элементарной частице следует приписывать некоторый «собственный» момент, не связанный с ее движением в пространстве. Это свойство элементарных частиц является специфически квантовым (исчезающим при переходе к пределу $\hbar \to 0$) и поэтому принципиально не допускает классической интерпретации [1]).

Собственный момент частицы называют ее *спином*, в отличие от момента, связанного с движением частицы в пространстве, о котором говорят как об *орбитальном моменте* [2]). Речь может идти при этом как об элементарной частице, так и о частице, хотя и составной, но ведущей себя в том или ином рассматриваемом круге явлений как элементарная (например, об атомном ядре). Спин частицы (измеренный, как и орбитальный момент, в единицах $\hbar$) будем обозначать буквой s.

[1]) В частности было бы совершенно бессмысленным представлять себе «собственный» момент элементарной частицы как результат ее вращения «вокруг своей оси».

[2]) Физическая идея о наличии у электрона собственного момента была высказана *Уленбеком* и *Гаудсмитом* (*G. Uhlenbeck, S. Goudsmit*, 1925). В квантовую механику спин был введен *Паули* (*W. Pauli*, 1927).

Для частиц, обладающих спином, описание состояния с помощью волновой функции должно определять не только вероятности ее различных положений в пространстве, но и вероятности различных возможных ориентаций ее спина. Другими словами, волновая функция должна зависеть не только от трех непрерывных переменных — координат частицы, но и от одной дискретной *спиновой переменной*, указывающей значение проекции спина на некоторое избранное направление в пространстве (ось z) и пробегающей ограниченное число дискретных значений (которые мы будем обозначать далее буквой σ).

Пусть $\psi(x, y, z; \sigma)$ — такая волновая функция. По существу она представляет собой совокупность нескольких различных функций координат, отвечающих различным значениям σ; об этих функциях мы будем говорить как о *спиновых компонентах* волновой функции. При этом интеграл

$$\int |\psi(x, y, z; \sigma)|^2 dV$$

определяет вероятность частице иметь определенное значение σ. Вероятность же частице находиться в элементе объема dV, имея произвольное значение σ, есть

$$dV \sum_{\sigma} |\psi(x, y, z; \sigma)|^2.$$

Квантовомеханический оператор спина при применении его к волновой функции действует именно на спиновую переменную σ. Другими словами, он каким-то образом преобразует друг через друга компоненты волновой функции. Вид этого оператора будет установлен ниже. Но, уже исходя из самых общих соображений, легко убедиться в том, что операторы $\widehat{s}_x$, $\widehat{s}_y$, $\widehat{s}_z$ удовлетворяют таким же условиям коммутации, как и операторы орбитального момента.

Оператор момента в основном совпадает с оператором бесконечно малого поворота. При выводе в § 26 выражения для оператора орбитального момента мы рассматривали результат применения операции поворота к функции координат. В случае спинового момента такой вывод теряет смысл, поскольку оператор спина действует на спиновую переменную, а не на координаты. Поэтому для получения искомых соотношений коммутации мы должны рассматривать операцию бесконечно малого поворота в общем виде, как поворот системы координат. Производя последовательно бесконечно малые повороты вокруг оси x и оси y, а затем вокруг этих же осей в обратном порядке, легко убедиться непосредственным вычислением, что разница между результатами обеих этих операций эквивалентна бесконечно малому

повороту вокруг оси z (на угол, равный произведению углов поворота вокруг осей x и y). Мы не станем производить здесь этих простых вычислений, в результате которых вновь получаются обычные соотношения коммутации между операторами компонент момента импульса, которые, следовательно, должны иметь место и для операторов спина:

$$\{\hat{s}_y, \hat{s}_z\} = i\hat{s}_x, \quad \{\hat{s}_z, \hat{s}_x\} = i\hat{s}_y, \quad \{\hat{s}_x, \hat{s}_y\} = i\hat{s}_z \tag{54.1}$$

со всеми вытекающими из них физическими следствиями.

Соотношения коммутации (54.1) дают возможность определить возможные значения абсолютной величины и компонент спина. Весь вывод, произведенный в § 27 (формулы (27.7)–(27.9)), был основан только на соотношениях коммутации и потому полностью применим и здесь; надо только вместо $\mathbf{L}$ в этих формулах подразумевать $\mathbf{s}$. Из формул (27.7) следует, что собственные значения проекции спина образуют последовательность чисел, отличающихся на единицу. Мы не можем, однако, теперь утверждать, что сами эти значения должны быть целыми, как это имело место для проекции L_z орбитального момента (приведенный в начале § 27 вывод здесь неприменим, поскольку он основан на выражении (26.14) для оператора $\hat{l}_z$, специфическом для орбитального момента).

Далее, последовательность собственных значений s_z ограничена сверху и снизу значениями, одинаковыми по абсолютной величине и противоположными по знаку, которые мы обозначим через $\pm s$. Разность $2s$ между наибольшим и наименьшим значениями s_z должна быть целым числом или нулем. Следовательно, число s может иметь значения $0, 1/2, 1, 3/2, \ldots$

Таким образом, собственные значения квадрата спина равны

$$\mathbf{s}^2 = s(s+1), \tag{54.2}$$

где s может быть либо целым числом (включая значение нуль), либо полуцелым. При заданном s компонента s_z спина может пробегать значения $s, s-1, \ldots, -s$ — всего $2s+1$ значений. Соответственно этому, и волновая функция частицы со спином s имеет $2s+1$ компонент [1]).

Опыт показывает, что большинство элементарных частиц — электроны, позитроны, протоны, нейтроны, μ-мезоны и все

[1]) Поскольку s есть для каждого рода частиц заданное число, то при предельном переходе к классической механике ($\hbar \to 0$) спиновый момент $\hbar s$ обращается в нуль. Для орбитального момента такое рассуждение не имеет смысла, поскольку l может иметь произвольные значения. Переходу к классической механике соответствует одновременное стремление $\hbar$ к нулю и l к бесконечности, так что произведение $\hbar l$ остается конечным.

гипероны (Λ, Σ, Ξ) — обладают спином 1/2. Кроме того, существуют элементарные частицы — π-мезоны и K-мезоны, — обладающие спином 0.

Полный момент импульса частицы складывается из ее орбитального момента $\mathbf{l}$ и спина $\mathbf{s}$. Их операторы, действуя на функции совершенно различных переменных, разумеется, коммутативны друг с другом.

Собственные значения полного момента

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \tag{54.3}$$

определяются тем же правилом «векторной модели», что и сумма орбитальных моментов двух различных частиц (§ 31). Именно, при заданных значениях l и s полный момент может иметь значения $l+s, l+s-1, \ldots, |l-s|$. Так, у электрона (спин 1/2) с отличным от нуля орбитальным моментом l полный момент может быть равен $j = l \pm 1/2$; при $l = 0$ момент j имеет, конечно, лишь одно значение $j = 1/2$.

Оператор полного момента $\mathbf{J}$ системы частиц равен сумме операторов моментов $\mathbf{j}$ каждой из них, так что его значения определяются снова правилами векторной модели. Момент $\mathbf{J}$ можно представить в виде

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad \mathbf{L} = \sum_a \mathbf{l}_a, \quad \mathbf{S} = \sum_a \mathbf{s}_a, \tag{54.4}$$

где $\mathbf{S}$ можно назвать полным спином, а $\mathbf{L}$ — полным орбитальным моментом системы.

Отметим, что если полный спин системы — полуцелый (или целый), то то же самое будет иметь место и для полного момента, поскольку орбитальный момент всегда целый. В частности, если система состоит из четного числа одинаковых частиц, то ее полный спин во всяком случае целый, а потому будет целым и полный момент.

Операторы полного момента частицы $\mathbf{j}$ (или системы частиц $\mathbf{J}$) удовлетворяют тем же правилам коммутации, что и операторы орбитального момента или спина, поскольку эти правила являются вообще общими правилами коммутации, справедливыми для всякого момента импульса. Следующие из правил коммутации формулы (27.13) для матричных элементов момента тоже справедливы для всякого момента, если матричные элементы определять по отношению к собственным функциям этого же момента. Остаются справедливыми (с соответствующим изменением обозначений) также и формулы (29.7)–(29.10) для матричных элементов произвольных векторных величин.

З а д а ч а

Частица со спином $1/2$ находится в состоянии с определенным значением $s_z = 1/2$. Определить вероятности возможных значений проекции спина на ось z', наклоненную под углом θ к оси z.

Р е ш е н и е. Средний вектор спина $\overline{\mathbf{s}}$ направлен, очевидно, по оси z и равен по величине $1/2$. Проецируя его на ось z', найдем, что среднее значение спина в направлении z' есть $\overline{s}_{z'} = (1/2)\cos\theta$. С другой стороны, имеем $\overline{s}_{z'} = (1/2)(w_+ - w_-)$, где $w_\pm$ — вероятности значений $s_{z'} = \pm 1/2$. Учитывая также, что $w_+ + w_- = 1$, найдем

$$w_+ = \cos^2(\theta/2), \quad w_- = \sin^2(\theta/2).$$

§ 55. Оператор спина

Ниже, в этой главе, мы не будем интересоваться зависимостью волновых функций от координат. Говоря, например, о поведении функций $\psi(x, y, z; \sigma)$ при повороте системы координат, можно подразумевать, что частица находится в начале координат, так что ее координаты при таком повороте останутся неизменными и полученные результаты будут характерны именно для поведения функции ψ в зависимости от спиновой переменной σ.

Переменная σ отличается от обычных переменных (координат) своей дискретностью. Наиболее общий вид линейного оператора, действующего на функции от дискретной переменной σ, запишем в виде

$$(\widehat{f}\psi)(\sigma) = \sum_{\sigma'} f_{\sigma\sigma'}\psi(\sigma'), \tag{55.1}$$

где $f_{\sigma\sigma'}$ — постоянные; заключив $\widehat{f}\psi$ в скобки, мы тем самым хотим подчеркнуть, что следующий далее спиновый аргумент относится уже не к начальной функции ψ, а к функции, возникшей под действием оператора $\widehat{f}$. Легко видеть, что величины $f_{\sigma\sigma'}$ совпадают с матричными элементами оператора, определенными по обычному правилу (11.5)[1]. Интегрирование по координатам в (11.5) заменяется теперь суммированием по дискретной переменной, так что определение матричного элемента принимает вид

$$f_{\sigma_2\sigma_1} = \sum_{\sigma} \psi^*_{\sigma_2}(\sigma)[\widehat{f}\psi_{\sigma_1}(\sigma)]. \tag{55.2}$$

[1]) Обратим внимание на то, что при этом индексы у матричных элементов в правой части (55.1) записаны в последовательности, в известном смысле обратной обычной последовательности в (11.11).

Здесь $\psi_{\sigma_1}(\sigma)$ и $\psi_{\sigma_2}(\sigma)$ — собственные функции оператора $\widehat{s}_z$, отвечающие собственным значениям $s_z = \sigma_1$ и $s_z = \sigma_2$; каждая такая функция отвечает состоянию, в котором частица обладает определенным значением s_z, т. е. из всех компонент волновой функции отлична от нуля лишь одна[1]):

$$\psi_{\sigma_1}(\sigma) = \delta_{\sigma\sigma_1}, \quad \psi_{\sigma_2}(\sigma) = \delta_{\sigma\sigma_2}. \tag{55.3}$$

Согласно (55.1) имеем

$$(\widehat{f}\psi_{\sigma_1})(\sigma) = \sum_{\sigma'} f_{\sigma\sigma'}\psi_{\sigma_1}(\sigma') = \sum_{\sigma'} f_{\sigma\sigma'}\delta_{\sigma'\sigma_1} = f_{\sigma\sigma'},$$

и после подстановки, вместе с $\psi_{\sigma_2}(\sigma)$, в (55.2) последнее равенство удовлетворяется автоматически, чем и доказывается сделанное утверждение.

Таким образом, операторы, действующие на функции от σ, могут быть представлены в виде $(2s+1)$-рядных матриц. Это относится, в частности, к оператору самого спина, действие которого на волновую функцию выражается, согласно (55.1), формулой

$$(\widehat{\mathbf{s}}\psi)(\sigma) = \sum_{\sigma'} \mathbf{s}_{\sigma\sigma'}\psi(\sigma'). \tag{55.4}$$

Согласно сказанному выше (конец § 54) матрицы $\widehat{s}_x$, $\widehat{s}_y$, $\widehat{s}_z$ совпадают с полученными в § 27 матрицами $\widehat{L}_x$, $\widehat{L}_y$, $\widehat{L}_z$, в которых надо лишь заменить буквы L и M буквами s и σ:

$$\begin{gathered}(s_x)_{\sigma,\sigma-1} = (s_x)_{\sigma-1,\sigma} = \frac{1}{2}\sqrt{(s+\sigma)(s-\sigma+1)},\\ (s_y)_{\sigma,\sigma-1} = -(s_y)_{\sigma-1,\sigma} = -\frac{i}{2}\sqrt{(s+\sigma)(s-\sigma+1)},\\ (s_z)_{\sigma\sigma} = \sigma.\end{gathered} \tag{55.5}$$

Тем самым мы определили оператор спина.

В важнейшем случае спина $1/2$ ($s = 1/2, \sigma = \pm 1/2$) эти матрицы двухрядны. Их записывают в виде

$$\widehat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}\widehat{\boldsymbol{\sigma}}, \tag{55.6}$$

[1]) Более точно надо было бы писать: $\psi_{\sigma_1}(\sigma) = \psi(x,y,z)\delta_{\sigma_1\sigma}$; в (55.3) опущены несущественные в данной связи координатные множители.

Подчеркнем лишний раз необходимость отличать заданное собственное значение s_z (σ_1 или σ_2) от независимой переменной σ! Именно с этим связано различие записей (11.11) и (55.1).

где [1])

$$\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{55.7}$$

Матрицы (55.7) называют *матрицами Паули*. Матрица $\widehat{s}_z = \dfrac{\widehat{\sigma}_z}{2}$ диагональна, как и должно быть для матрицы, определенной по собственным функциям самой величины s_z [2]).

Отметим некоторые специфические свойства матриц Паули. Непосредственно перемножая матрицы (55.7), получим равенства

$$\begin{gathered} \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_x^2 = \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_y^2 = \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_z^2 = 1, \\ \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_y\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_z = i\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_x, \quad \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_z\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_x = i\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_y, \quad \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_x\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_y = i\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_z. \end{gathered} \tag{55.8}$$

Комбинируя их с общими правилами коммутации (54.1), найдем, что

$$\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_i\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_k + \widehat{\boldsymbol{\sigma}}_k\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_i = 2\delta_{ik}, \tag{55.9}$$

т. е. матрицы Паули антикоммутативны. С помощью этих равенств легко убедиться в справедливости следующих полезных формул:

$$\widehat{\boldsymbol{\sigma}}^2 = 3, \quad (\widehat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{a})(\widehat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{b}) = \mathbf{ab} + i\widehat{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{ab}], \tag{55.10}$$

где $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ — два произвольных вектора [3]). В силу этих соотношений всякое скалярное полиномиальное выражение, составленное из матриц $\widehat{\sigma}_i$, сводится к не зависящим от $\boldsymbol{\sigma}$ членам и членам первой степени по $\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$; отсюда следует, что всякая вообще скалярная функция оператора $\boldsymbol{\sigma}$ сводится к линейной функции (см. задачу 1). Наконец, отметим значения следов (сумм диагональных компонент) матриц Паули и их произведений:

$$\operatorname{Sp}\widehat{\sigma}_i = 0, \quad \operatorname{Sp}\widehat{\sigma}_i\widehat{\sigma}_k = 2\delta_{ik}. \tag{55.11}$$

[1]) В записи матриц в виде (55.7) строки и столбцы нумеруются значениями σ, причем номер строки соответствует первому, а номер столбца — второму индексу матричного элемента. В данном случае эти номера пробегают значения $+1/2, -1/2$. Действие оператора, согласно (55.4), означает перемножение σ-й строки матрицы с компонентами волновой функции, расположенными в столбик

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi(1/2) \\ \psi(-1/2) \end{pmatrix}.$$

[2]) Обозначение проекции спина и матриц Паули одинаковой буквой не может повлечь недоразумения: матрицы Паули снабжены крышечкой над буквой.

[3]) Не зависящие от $\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ члены в правых частях равенств (55.8)–(55.10) надо, конечно, понимать как константы, умноженные на единичную двухрядную матрицу.

Подробному изучению спиновых свойств волновых функций, в том числе их поведения при произвольных вращениях системы координат, посвящены следующие параграфы этой главы. Но уже здесь сразу же отметим важное свойство этих функций — поведение относительно поворотов вокруг оси z.

Произведем бесконечно малый поворот на угол $\delta\varphi$ вокруг оси z. Оператор такого поворота выражается с помощью оператора момента (в данном случае — спина) в виде $1 + i\delta\varphi\widehat{s}_z$. Поэтому в результате поворота функции $\psi(\sigma)$ перейдут в $\psi(\sigma) + \delta\psi(\sigma)$, где

$$\delta\psi(\sigma) = i\delta\varphi\widehat{s}_z\psi(\sigma) = i\sigma\psi(\sigma)\delta\varphi.$$

Переписав это соотношение в виде $d\psi/d\varphi = i\sigma\psi(\sigma)$ и интегрируя, находим, что при повороте на конечный угол φ функции $\psi(\sigma)$ перейдут в функции

$$\psi(\sigma)' = \psi(\sigma)e^{i\sigma\varphi}. \tag{55.12}$$

В частности, при повороте на угол 2π они умножаются на множитель $e^{2\pi i\sigma}$, одинаковый для всех σ и равный $(-1)^{2s}$ (число 2σ всегда имеет ту же четность, что и $2s$). Таким образом, при полном повороте системы координат вокруг оси z волновые функции частицы с целым спином возвращаются к своему первоначальному значению, а волновые функции частиц с полуцелым спином меняют свой знак.

З а д а ч и

1. Свести произвольную функцию линейного по матрицам Паули скаляра $a + \mathbf{b}\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ к линейной функции.

Р е ш е н и е. Для определения коэффициентов в искомой формуле

$$f(a + \mathbf{b}\widehat{\boldsymbol{\sigma}}) = \mathbf{A} + \mathbf{B}\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$$

замечаем, что при выборе оси z вдоль направления $\mathbf{b}$ собственные значения оператора $a + \mathbf{b}\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ равны $a \pm b$, а соответствующие собственные значения оператора $f(a + \mathbf{b}\widehat{\boldsymbol{\sigma}})$ равны $f(a \pm b)$. Отсюда находим

$$A = \frac{1}{2}[f(a+b) + f(a-b)], \quad \mathbf{B} = \frac{\mathbf{b}}{2b}[f(a+b) - f(a-b)].$$

2. Определить значения скалярного произведения $\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2$ спинов $(1/2)$ двух частиц в состояниях, в которых суммарный спин системы $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ имеет определенные значения (0 или 1).

Р е ш е н и е. По общей формуле (31.3), справедливой при сложении любых двух моментов, найдем

$$\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2 = 1/4 \text{ при } S = 1, \quad \mathbf{s}_1\mathbf{s}_2 = -3/4 \text{ при } S = 0.$$

3. Какие степени оператора $\widehat{\mathbf{s}}$ произвольного спина s являются независимыми?

Р е ш е н и е. Оператор

$$(\widehat{s}_z - s)(\widehat{s}_z - s + 1)\dots(\widehat{s}_z + s),$$

составленный из разностей $\widehat{s}_z$ и всех возможных собственных значений s_z, дает нуль при воздействии на любую волновую функцию, а потому сам

равен нулю. Отсюда следует, что $(\widehat{s}_z)^{2s+1}$ выражается через более низкие степени оператора $\widehat{s}_z$, так что независимыми являются лишь его степени от 1 до $2s$.

§ 56. Спиноры

При равном нулю спине волновая функция имеет всего одну компоненту: $\psi(0)$. При воздействии оператора спина она обращается в нуль: $\widehat{\mathbf{s}}\psi = 0$. Ввиду связи $\widehat{\mathbf{s}}$ с оператором бесконечно малых поворотов, это значит, что волновая функция частицы с нулевым спином не меняется при поворотах системы координат, т. е. является скаляром.

Волновая функция частицы со спином 1/2 имеет две компоненты: $\psi(1/2)$ и $\psi(-1/2)$. Для удобства дальнейших обобщений будем отличать эти компоненты соответственно индексами 1 и 2, написанными у буквы сверху; двухкомпонентную величину

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi^1 \\ \psi^2 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \psi(1/2) \\ \psi(-1/2) \end{pmatrix} \tag{56.1}$$

называют *спинором*.

При произвольном повороте системы координат компоненты спинора подвергаются линейному преобразованию

$$\psi^{1'} = a\psi^1 + b\psi^2, \quad \psi^{2'} = c\psi^1 + d\psi^2. \tag{56.2}$$

Его можно записать в виде

$$\psi^{\lambda'} = (\widehat{U}\psi)^\lambda, \ \widehat{U} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \tag{56.3}$$

где $\widehat{U}$ — матрица преобразования [1]). Элементы этой матрицы, вообще говоря, комплексны и являются функциями углов поворота осей координат. Они связаны друг с другом соотношениями, непосредственно следующими из физических требований, предъявляемых к спинору, как к волновой функции частицы.

Рассмотрим билинейную форму

$$\psi^1\varphi^2 - \psi^2\varphi^1, \tag{56.4}$$

где ψ и φ — два спинора. Простое вычисление дает

$$\psi^{1'}\varphi^{2'} - \psi^{2'}\varphi^{1'} = (ad - bc)(\psi^1\varphi^2 - \psi^2\varphi^1),$$

т. е. величина (56.4) при повороте системы координат преобразуется сама через себя. Но если имеется всего одна преобразующаяся сама через себя функция, то она может рассматриваться

[1]) Запись $\widehat{U}\psi$ предполагает перемножение строк матрицы $\widehat{U}$ со столбцом ψ.

как соответствующая спину нуль и, следовательно, должна быть скаляром, т. е. должна вообще оставаться неизменной при поворотах системы координат. Отсюда получаем равенство

$$ad - bc = 1; \tag{56.5}$$

определитель матрицы преобразования равен единице [1]).

Дальнейшие соотношения возникают из требования, чтобы было скаляром выражение

$$\psi^1\psi^{1*} + \psi^2\psi^{2*}, \tag{56.6}$$

определяющее вероятность нахождения частицы в данной точке пространства. Преобразование, оставляющее инвариантной сумму квадратов модулей преобразуемых величин, есть унитарное преобразование, т. е. должно быть $\widehat{U}^+ = \widehat{U}^{-1}$ (см. § 12). При условии (56.5) обратная матрица

$$\widehat{U}^{-1} = \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix}.$$

Приравняв ее сопряженной матрице

$$\widehat{U}^+ = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix},$$

найдем соотношения

$$a = d^*, \quad b = -c^*. \tag{56.7}$$

В силу соотношений (56.5) и (56.7) четыре комплексные величины a, b, c, d содержат в действительности всего три независимых вещественных параметра, что соответствует трем углам, определяющим поворот трехмерной системы координат.

Сравнив выражения скаляров (56.4) и (56.6), мы видим, что величины ψ^{1*}, ψ^{2*} должны преобразовываться как ψ^2, $-\psi^1$; легко проверить, что в силу соотношений (56.5) и (56.7) это действительно так [2]).

Алгебре спиноров можно придать форму, аналогичную тензорной алгебре. Это достигается введением, наряду с *контравариантными* компонентами спинора ψ^1, ψ^2 (индексы сверху),

[1]) Такое преобразование двух величин называют *бинарным*.

[2]) Это свойство тесно связано с симметрией по отношению к обращению времени. Последнему соответствует (см. § 18) замена волновой функции на ее комплексно сопряженную. Но при обращении времени меняют знак также и проекции момента. Поэтому функции, комплексно сопряженные компонентам $\psi^1 \equiv \psi(1/2)$ и $\psi^2 \equiv \psi(-1/2)$, по своим свойствам должны быть эквивалентны компонентам, отвечающим соответственно проекциям спина $-1/2$ и $1/2$.

также и *ковариантных* компонент (индексы снизу) согласно определению

$$\psi_1 = \psi^2, \quad \psi_2 = -\psi^1. \tag{56.8}$$

Инвариантная комбинация двух спиноров (56.4) запишется тогда в виде скалярного произведения

$$\psi^\lambda \varphi_\lambda = \psi^1\varphi_1 + \psi^2\varphi_2 = \psi^1\varphi^2 - \psi^2\varphi^1; \tag{56.9}$$

здесь и ниже по дважды повторяющимся (немым) индексам подразумевается суммирование подобно тому, как это принято в тензорной алгебре. Заметим следующее правило, которое надо иметь в виду в спинорной алгебре. Имеем $\psi^\lambda\varphi_\lambda = \psi^1\varphi_1 + \psi^2\varphi_2 = -\psi_2\varphi^2 - \psi_1\varphi^1$, т. е.

$$\psi^\lambda\varphi_\lambda = -\psi_\lambda\varphi^\lambda. \tag{56.10}$$

Отсюда очевидно, что скалярное произведение всякого спинора самого на себя равно нулю:

$$\psi^\lambda\psi_\lambda = 0. \tag{56.11}$$

Согласно сказанному выше величины ψ_1, ψ_2 преобразуются как ψ^{1*}, ψ^{2*}, т. е.

$$\psi'_\lambda = (\widehat{U}^*\psi)_\lambda. \tag{56.12}$$

Произведение $\widehat{U}^*\psi$ можно написать также и в виде $\psi\widetilde{\widehat{U}}^*$ с транспонированной матрицей $\widetilde{\widehat{U}}^*$. Ввиду унитарности матрицы $\widehat{\boldsymbol{U}}$ имеем $\widetilde{\widehat{U}}^* = \widehat{U}^{-1}$, так что $\psi'_\lambda = (\psi\widehat{U}^{-1})_\lambda$ или [1])

$$\psi_\lambda = (\psi'\widehat{U})_\lambda. \tag{56.13}$$

Подобно переходу от векторов к тензорам в обычной тензорной алгебре, можно ввести понятие о *спинорах высших рангов*. Так, спинором второго ранга назовем четырехкомпонентную величину $\psi^{\lambda\mu}$, компоненты которой преобразуются как произведения $\psi^\lambda\varphi^\mu$ компонент двух спиноров (спиноров первого ранга). Наряду с контравариантными компонентами $\psi^{\lambda\mu}$ можно рассматривать ковариантные $\psi_{\lambda\mu}$ и смешанные $\psi_\lambda{}^\mu$ компоненты, преобразующиеся соответственно как $\psi_\lambda\varphi_\mu$ и $\psi_\lambda\varphi^\mu$. Аналогичным образом определяются спиноры любого ранга.

[1]) Запись вида $\psi\widehat{U}$ (ψ слева от $\widehat{U}$) означает перемножение расположенных в строку компонент (ψ_1, ψ_2) со столбцами матрицы $\widehat{U}$.

Переход от контра- к ковариантным компонентам спиноров и обратно можно представить в виде

$$\psi_\lambda = g_{\lambda\mu}\psi^\mu, \quad \psi^\lambda = g^{\mu\lambda}\psi_\mu, \tag{56.14}$$

где

$$(g_{\lambda\mu}) = (g^{\lambda\mu}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{56.15}$$

— *метрический спинор* в векторном пространстве двух измерений [1]). Таким же образом имеем, например,

$$\psi^\mu_\lambda = g_{\lambda\nu}\psi^{\nu\mu}, \quad \psi_{\lambda\mu} = g_{\lambda\nu}g_{\mu\rho}\psi^{\nu\rho},$$

так что $\psi_{12} = -\psi_1{}^1 = -\psi^{21}$, $\psi_{11} = \psi_1{}^2 = \psi^{22}$ и т. п.

Сами $g_{\lambda\mu}$ составляют антисимметричный единичный спинор второго ранга. Легко убедиться в том, что при преобразованиях координат его компоненты остаются неизменными и что

$$g_{\lambda\nu}g^{\mu\nu} = \delta^\mu_\lambda, \tag{56.16}$$

где $\delta^1_1 = \delta^2_2 = 1$, $\delta^1_2 = \delta^2_1 = 0$.

Как и в обычной тензорной алгебре, в спинорной алгебре имеются две основные операции — умножение и упрощение (или свертывание) по паре индексов. Умножение двух спиноров дает спинор более высокого ранга; так, из двух спиноров второго и третьего рангов и $\psi_{\lambda\mu}$ и $\psi^{\nu\rho\sigma}$ можно образовать спинор пятого ранга $\psi_{\lambda\mu}\psi^{\nu\rho\sigma}$. Упрощение по паре индексов (т. е. суммирование компонент по одинаковым значениям одного ко- и одного контравариантного индексов) понижает ранг спинора на две единицы. Так, упрощение спинора $\psi_{\lambda\mu}{}^{\nu\rho\sigma}$ по индексам μ и ν дает спинор третьего ранга $\psi_{\lambda\mu}{}^{\mu\rho\sigma}$; упрощение спинора $\psi_\lambda{}^\mu$ дает скаляр $\psi_\lambda{}^\lambda$. При этом имеет место правило, аналогичное выражаемому формулой (56.10): если переменить положения (верхнее и нижнее) индексов, по которым производится упрощение, то изменится знак величины (т. е. $\psi_\lambda{}^\lambda = -\psi^\lambda{}_\lambda$). Отсюда, в частности, следует, что если спинор симметричен по каким-либо двум своим индексам, то в результате упрощения по этим индексам получим нуль. Так, для симметричного спинора второго ранга $\psi_{\lambda\mu}$ имеем $\psi_\lambda{}^\lambda = 0$.

Симметричным спинором n-го ранга назовем спинор, симметричный по всем своим индексам. Из асимметричного спинора можно составить симметричный спинор путем симметризации — суммированием компонент, получающихся при всех возможных перестановках индексов. В силу сказанного выше из компонент

[1]) Заметим, что матрица (56.15) совпадает с $i\widehat{\sigma}_y$.

симметричного спинора невозможно составить (путем упрощения) спинор более низкого ранга.

Что касается антисимметричного (по всем своим индексам) спинора, то таковым может быть только спинор второго ранга. Действительно, поскольку каждый индекс может пробегать всего два значения, то при трех или большем числе индексов по крайней мере два индекса будут иметь одинаковые значения, а потому компоненты спинора тождественно обратятся в нуль. Всякий антисимметричный спинор второго ранга сводится к скаляру, умноженному на единичный спинор $g_{\lambda\mu}$. Отметим здесь следующее, вытекающее из сказанного, соотношение:

$$g_{\lambda\mu}\psi_\nu + g_{\mu\nu}\psi_\lambda + g_{\nu\lambda}\psi_\mu = 0, \tag{56.17}$$

где ψ_λ — произвольный спинор; это правило является следствием просто того, что стоящее в левой части равенства выражение представляет собой (как легко проверить) антисимметричный спинор третьего ранга.

Спинор, составленный как произведение спинора $\psi_{\lambda\mu}$ на самого себя, упрощенный по одной паре индексов, антисимметричен по другой; действительно,

$$\psi_{\lambda\nu}\psi_\mu{}^\nu = -\psi_\lambda{}^\nu\psi_{\mu\nu}.$$

Поэтому в силу сказанного выше этот спинор должен сводиться к спинору $g_{\lambda\mu}$, умноженному на скаляр. Определяя последний так, чтобы упрощение по второй паре индексов давало правильный результат, найдем

$$\psi_{\lambda\nu}\psi_\mu{}^\nu = -(1/2)\psi_{\rho\sigma}\psi^{\rho\sigma}g_{\lambda\mu}. \tag{56.18}$$

Компоненты спинора $\psi^*_{\lambda\mu\ldots}$, комплексно сопряженного со спинором $\psi_{\lambda\mu\ldots}$, преобразуются как компоненты контравариантного спинора $\varphi^{\lambda\mu\ldots}$, и наоборот. Сумма квадратов модулей компонент любого спинора является, следовательно, инвариантом.

§ 57. Волновые функции частиц с произвольным спином

Развив формальную алгебру спиноров произвольного ранга, мы можем перейти к нашей непосредственной задаче — изучению свойств волновых функций частиц с произвольным спином.

К этому вопросу удобно подойти, рассматривая совокупность n частиц со спином $1/2$. Максимальное возможное значение z-компоненты полного спина системы равно $n/2$, что получается, когда для каждой из частиц $s_z = 1/2$ (все спины направлены в одну сторону — вдоль оси z). В этом случае можно утверждать, что и полный спин S системы равен $n/2$.

Все компоненты волновой функции $\psi(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n)$ системы частиц равны при этом нулю, за исключением только одной — $\psi(1/2, 1/2, \ldots, 1/2)$. Если написать волновую функцию в виде произведения n спиноров $\psi^\lambda \varphi^\mu \ldots$, из которых каждый относится к одной из частиц, то у каждого из них будет отлична от нуля только компонента с $\lambda, \mu, \ldots = 1$. Таким образом, будет отличным от нуля только произведение $\psi^1 \varphi^1 \ldots$ Но совокупность всех этих произведений представляет собой некоторый спинор n-го ранга, симметричный по всем своим индексам. Если произвести преобразование системы координат (так, что спины окажутся направленными не по оси z), то мы получим некоторый спинор n-го ранга общего вида, но по-прежнему симметричный.

Спиновые свойства волновых функций, будучи по существу их свойствами по отношению к поворотам системы координат, тождественны для частицы со спином s и для системы из $n = 2s$ частиц со спинами $1/2$, направленными так, что полный спин системы равен s. Отсюда следует, что волновая функция частицы со спином s представляет собой симметричный спинор ранга $n = 2s$.

Легко видеть, что число независимых компонент симметричного спинора $2s$-го ранга равно, как и должно было быть, тоже $2s+1$. Действительно, различными будут лишь компоненты, среди индексов которых имеется $2s$ единиц и 0 двоек, $2s-1$ единиц и одна двойка и т. д. до 0 единиц и $2s$ двоек.

С математической точки зрения, симметричные спиноры дают классификацию возможных типов преобразования величин при поворотах системы координат. Если имеется $2s+1$ различных величин, линейно преобразующихся друг через друга (причем число этих величин не может быть уменьшено никаким выбором из линейных комбинаций), то можно утверждать, что закон их преобразования эквивалентен закону преобразования компонент симметричного спинора ранга $2s$. Всякая совокупность любого числа функций, линейно преобразующихся друг через друга при поворотах системы координат, может быть сведена (надлежащим линейным преобразованием) к одному или нескольким симметричным спинорам [1]).

Так, произвольный спинор n-го ранга $\psi_{\lambda\mu\nu\ldots}$ может быть сведен к симметричным спинорам рангов n, $n-2, n-4, \ldots$ Фактически такое приведение может быть произведено следующим образом. Симметризуя спинор $\psi_{\lambda\mu\nu\ldots}$ по всем индексам, образуем симметричный спинор того же n-го ранга. Далее, упрощая

[1]) Другими словами, симметричные спиноры осуществляют неприводимые представления группы вращений (см. § 98).

исходный спинор $\psi_{\lambda\mu\nu\ldots}$ по различным парам индексов, получим спиноры $(n-2)$-го ранга вида $\psi^{\lambda}{}_{\lambda\nu\ldots}$, которые в свою очередь симметризуем, так что получаем симметричные спиноры $(n-2)$-го ранга. Симметризуя спиноры, получающиеся после упрощения $\psi_{\lambda\mu\ldots}$, по двум парам индексов, получим симметричные спиноры $(n-4)$-го ранга, и т. д.

Нам остается еще установить связь между компонентами симметричного спинора $2s$-го ранга и $2s+1$ функциями $\psi(\sigma)$ (где $\sigma = s, s-1, \ldots, -s$). Компонента

$$\psi^{\underbrace{11\ldots1}_{s+\sigma}\overbrace{22\ldots2}^{s-\sigma}},$$

среди индексов которой 1 повторяется $(s+\sigma)$ раз, а 2 встречается $(s-\sigma)$ раз, соответствует равной σ проекции спина на ось z. Действительно, если опять рассматривать систему $n = 2s$ частиц со спином $1/2$ вместо одной частицы со спином s, то написанной компоненте будет соответствовать произведение

$$\overbrace{\psi^1\varphi^1\ldots}^{s+\sigma}\overbrace{\chi^2\rho^2\ldots}^{s-\sigma};$$

такое произведение отвечает состоянию, в котором $(s+\sigma)$ частиц имеют проекцию спина, равную $+1/2$ и $(s-\sigma)$ — проекцию, равную $-1/2$, так что суммарная проекция равна $(1/2)(s+\sigma) - (1/2)(s-\sigma) = \sigma$. Наконец, коэффициент пропорциональности между написанной компонентой спинора и $\psi(\sigma)$ подберем так, чтобы имело место равенство

$$\sum_{\sigma=-s}^{+s} |\psi(\sigma)|^2 = \sum_{\lambda,\mu,\ldots=1}^{2} |\psi^{\lambda\mu\ldots}|^2 \tag{57.1}$$

(эта сумма является скаляром, как и должно быть, поскольку она определяет вероятность нахождения частицы в данной точке пространства). В сумме в правой части равенства компоненты с $(s+\sigma)$ индексами 1 встречаются

$$\frac{(2s)!}{(s+\sigma)!(s-\sigma)!}$$

раз. Поэтому ясно, что соответствие между функциями $\psi(\sigma)$ и компонентами спинора устанавливается формулой

$$\psi(\sigma) = \sqrt{\frac{(2s)!}{(s+\sigma)!(s-\sigma)!}}\,\psi^{\underbrace{11\ldots1}_{s+\sigma}\overbrace{22\ldots2}^{s-\sigma}}. \tag{57.2}$$

Соотношением (57.2) обеспечивается соблюдение не только условия (57.1), но, как легко убедиться, также и более общего условия

$$\psi^{\lambda\mu\ldots}\varphi_{\lambda\mu\ldots}=\sum_{\sigma}(-1)^{s-\sigma}\psi(\sigma)\varphi(-\sigma), \tag{57.3}$$

где $\psi^{\lambda\mu\ldots}$ и $\varphi_{\lambda\mu\ldots}$ — два различных спинора одинакового ранга, а $\psi(\sigma)$, $\varphi(\sigma)$ — функции, сопоставляемые с этими спинорами по формуле (57.2) (множитель $(-1)^{s-\sigma}$ связан с тем, что при поднимании всех индексов у компонент спинора знак меняется столько раз, сколько имеется двоек среди индексов).

Формулами (55.5) определяется результат воздействия оператора спина на волновые функции $\psi(\sigma)$. Не представляет труда установить, каким образом воздействуют эти операторы на волновую функцию, написанную в виде спинора $2s$-го ранга. В случае спина $1/2$ функции $\psi(+1/2)$, $\psi(-1/2)$ совпадают с компонентами ψ^1, ψ^2 спинора. Согласно (55.6) и (55.7) результатом воздействия на них операторов спина будет

$$\begin{aligned}&(\widehat{s}_x\psi)^1=(1/2)\psi^2,\quad (\widehat{s}_y\psi)^1=-(i/2)\psi^2,\quad (\widehat{s}_z\psi)^1=(1/2)\psi^1,\\ &(\widehat{s}_x\psi)^2=(1/2)\psi^1,\quad (\widehat{s}_y\psi)^2=(i/2)\psi^1,\quad (\widehat{s}_z\psi)^2=-(1/2)\psi^2.\end{aligned} \tag{57.4}$$

Для перехода к общему случаю произвольного спина снова рассматриваем систему из $2s$ частиц со спином $1/2$ и пишем ее волновую функцию в виде произведения $2s$ спиноров. Оператор спина системы частиц представляет собой сумму операторов спинов каждой из частиц, действующих только на соответствующий спинор, причем результат их воздействия определяется формулами (57.4). Переходя затем обратно к произвольным симметричным спинорам, т. е. к волновым функциям частицы со спином s, получим следующие формулы:

$$\begin{aligned}(\widehat{s}_x\psi)^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma}}&=\frac{s+\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma-1}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma+1}}+\frac{s-\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma+1}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma-1}},\\ (\widehat{s}_y\psi)^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma}}&=-i\frac{s+\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma-1}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma+1}}+i\frac{s-\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma+1}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma-1}},\\ (\widehat{s}_z\psi)^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma}}&=\sigma\psi^{\overbrace{11\ldots}^{s+\sigma}\overbrace{22\ldots}^{s-\sigma}}.\end{aligned} \tag{57.5}$$

До сих пор мы говорили о спинорах как о волновых функциях собственного момента элементарных частиц. Однако с формальной точки зрения нет никакой разницы между спином отдельной частицы и полным моментом любой системы, рассматри-

ваемой как целое, отвлекаясь от ее внутренней структуры. Поэтому очевидно, что трансформационные свойства спиноров в той же степени относятся и к поведению по отношению к пространственным поворотам волновых функций ψ_{jm} любой частицы (или системы частиц) с полным моментом j вне зависимости от его природы (орбитальной или спиновой). Должно поэтому существовать определенное соответствие между законами преобразования собственных функций ψ_{jm} при поворотах системы координат и законами преобразования компонент симметричного спинора ранга $2j$.

При установлении этого соответствия необходимо, однако, четко различать два аспекта зависимости волновых функций от проекции момента m (при заданном значении j). Речь может идти о волновой функции, как об амплитуде вероятности для различных значений m, и речь может идти о собственной функции для заданного значения m.

С этими двумя аспектами мы имели уже дело в начале § 55, где рассматривалась собственная функция $\delta_{\sigma\sigma_0}$ оператора $\widehat{s}_z$, соответствующая значению $s_z = \sigma_0$. Математическое отличие между ними в особенности ясно видно на примере частицы со спином $s = 1/2$. В этом случае спиновая функция есть, по отношению к переменной σ, контравариантный спинор 1-го ранга, т. е. должна быть написана, в соответствии со спинорными обозначениями, как $\delta^{\sigma}_{\sigma_0}$. По отношению к σ_0 она является, следовательно, ковариантным спинором.

Это обстоятельство имеет, очевидно, общий характер: собственные функции ψ_{jm} могут быть приведены в соответствие с компонентами ковариантного симметричного спинора ранга $2j$ по формулам, аналогичным (57.2) [1]):

$$\psi_{jm} = \sqrt{\frac{(2j)!}{(j+m)!(j-m)!}}\,\psi_{\underbrace{11\ldots}_{j+m}\underbrace{22\ldots}_{j-m}}. \tag{57.6}$$

Собственными функциями целочисленного момента j являются шаровые функции Y_{jm}. В особенности важен случай $j = 1$.

[1]) К этому результату можно подойти также и несколько иным путем. Если разложить волновую функцию ψ частицы в состоянии с моментом j по собственным функциям ψ_{jm}: $\psi = \sum_m a_m \psi_{jm}$, то коэффициенты a_m представляют собой амплитуды вероятности для различных значений m. В этом смысле они соответствуют «компонентам» $\psi(m)$ спиновой волновой функции, чем устанавливается закон их преобразования. С другой стороны, значение ψ в данной точке пространства не может зависеть от выбора системы координат, т. е. сумма $\sum a_m \psi_{jm}$ должна быть скаляром. Сравнивая со скаляром (57.3), мы видим, что a_m должны преобразовываться как $(-1)^{j-m}\psi_{j,-m}$.

Три шаровые функции Y_{1m}:

$$Y_{10} = i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}n_z,$$

$$Y_{1,\pm1} = \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\cdot e^{\pm i\varphi} = \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(n_x \pm in_y)$$

($\mathbf{n}$ — единичный вектор в направлении радиуса-вектора). Видно, что по своим трансформационным свойствам эти три функции эквивалентны компонентам некоторого вектора $\mathbf{a}$ по формулам соответствия, которые запишем в виде

$$\psi_{10} = ia_z,\ \psi_{11} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y),\ \psi_{1,-1} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y). \quad (57.7)$$

Сравнение этих выражений с формулой (57.6) показывает, что компонентам симметричного спинора второго ранга можно привести в соответствие компоненты некоторого вектора по формулам

$$\psi_{12} = \frac{i}{\sqrt{2}}a_z, \qquad \psi_{11} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y), \quad \psi_{22} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y), \quad (57.8)$$

$$\psi^{12} = -\frac{i}{\sqrt{2}}a_z, \quad \psi^{11} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y), \qquad \psi^{22} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y). \quad (57.9)$$

Обратно:

$$a_z = i\sqrt{2}\psi^{12},\ a_x = \frac{i}{\sqrt{2}}(\psi^{22} - \psi^{11}),\ a_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi^{11} + \psi^{22}). \quad (57.10)$$

Легко проверить, что при таком определении имеет место равенство

$$\psi_{\lambda\mu}\varphi^{\lambda\mu} = \mathbf{ab}, \quad (57.11)$$

где $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ — векторы, соответствующие симметричным спинорам $\psi^{\lambda\mu}$ и $\varphi^{\lambda\mu}$. Нетрудно также убедиться в соответствии между спинором и вектором [1])

$$\psi^{\lambda}_{\nu}\varphi^{\mu\nu} + \psi^{\mu}_{\nu}\varphi^{\lambda\nu} \quad \text{и} \quad \sqrt{2}[\mathbf{ab}]. \quad (57.12)$$

Формулы (57.10) можно записать в компактном виде с помощью матриц Паули

$$\mathbf{a} = \frac{i}{\sqrt{2}}\boldsymbol{\sigma}^{\lambda}{}_{\mu}\psi^{\mu}_{\lambda}, \quad \psi^{\mu}_{\lambda} = -\frac{i}{\sqrt{2}}\mathbf{a}\boldsymbol{\sigma}^{\mu}{}_{\lambda} \quad (57.13)$$

[1]) Смешанные компоненты симметричного спинора можно писать в виде ψ^{λ}_{μ}, не различая $\psi^{\lambda}{}_{\mu}$ и $\psi_{\mu}{}^{\lambda}$.

(матричные индексы у $\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ написаны сверху и снизу в соответствии с расположением спинорных индексов у ψ^{μ}_{λ}). Происхождение этой формулы легко понять, если рассмотреть частный случай, когда спинор второго ранга ψ^{μ}_{λ} сводится к произведению некоторого спинора первого ранга ψ^{μ} и его комплексно сопряженного $\psi^{\lambda *}$; тогда величина

$$\frac{1}{2}\psi^{\lambda *}\boldsymbol{\sigma}^{\mu}{}_{\lambda}\psi^{\mu}$$

есть среднее значение спина (для частицы с волновой функцией ψ^{μ}), так что ее векторный характер очевиден.

Соответствие (57.8) или (57.9) является частным случаем общего правила: всякому симметричному спинору четного ранга $2j$ (где j — целое) можно привести в соответствие симметричный тензор вдвое меньшего ранга (j), дающий нуль при упрощении по любой паре индексов (такой тензор будем называть *неприводимым*). Это следует уже из того, что число независимых компонент у таких спинора и тензора одинаково (равно $2j+1$), в чем легко убедиться простым подсчетом [1]). Соответствие между компонентами спинора и тензора может быть найдено с помощью формул (57.8)–(57.10), если рассматривать спинор данного ранга как произведение нескольких спиноров второго ранга, а тензор — как произведение векторов.

З а д а ч и

1. Переписать определение (57.4) оператора спина 1/2 с помощью спинорных компонент вектора $\widehat{s}$.

Р е ш е н и е. С учетом формул (57.9), устанавливающих связь между вектором $\widehat{s}$ и спинором $\widehat{s}^{\lambda\mu}$, определение (57.4) записывается в виде

$$\widehat{s}^{\lambda\mu}\psi^{\nu} = \frac{i}{2\sqrt{2}}(\psi^{\lambda}g^{\mu\nu} + \psi^{\mu}g^{\lambda\nu}).$$

2. Написать формулы, определяющие действие оператора спина на векторную волновую функцию частицы со спином 1.

Р е ш е н и е. Связь компонент векторной функции $\boldsymbol{\psi}$ с компонентами спинора $\psi^{\lambda\mu}$ дается формулами (57.9), а последняя из формул (57.5) дает

$$\widehat{s}_z\psi_+ = -\psi_+, \quad \widehat{s}_z\psi_- = \psi_-, \quad \widehat{s}_z\psi_z = 0$$

(где $\psi_{\pm} = \psi_x \pm i\psi_y$) или

$$\widehat{s}_z\psi_x = -i\psi_y, \quad \widehat{s}_z\psi_y = i\psi_x, \quad \widehat{s}_z\psi_z = 0.$$

Остальные формулы получаются из этих циклической перестановкой индексов x, y, z. Все вместе они могут быть написаны в виде

$$\widehat{s}_i\psi_k = -ie_{ikl}\psi_l.$$

[1]) Другими словами, $2j+1$ (j — целое) компонент неприводимого тензора ранга j, как и совокупность $2j+1$ шаровых функций Y_{jm}, как и $2j+1$ компонент симметричного спинора ранга $2j$, осуществляют одно и то же неприводимое представление группы вращений.

Комплексный вектор $\boldsymbol{\psi}$ может быть представлен в виде $\boldsymbol{\psi} = e^{i\alpha}(\mathbf{u} + i\mathbf{v})$, где $\mathbf{u}$ и $\mathbf{v}$ — вещественные векторы, которые путем надлежащего выбора общей фазы α могут быть определены как взаимно перпендикулярные. Два вектора $\mathbf{u}$ и $\mathbf{v}$ определяют плоскость, обладающую тем свойством, что проекция спина на перпендикулярное к ней направление может принимать лишь значения ± 1.

§ 58. Оператор конечных вращений

Вернемся к вопросу о преобразовании спиноров и покажем, каким образом коэффициенты этого преобразования могут быть фактически выражены через углы поворота координатных осей.

По определению оператора момента (в данном случае спина), выражение $1 + i\delta\varphi \cdot \mathbf{n}\widehat{\mathbf{s}}$ есть оператор поворота на угол $\delta\varphi$ вокруг направления, задаваемого единичным вектором $\mathbf{n}$; в применении к волновой функции частицы со спином $1/2$, т. е. к спинору первого ранга, надо положить в этом операторе $\widehat{\mathbf{s}} = \widehat{\boldsymbol{\sigma}}/2$. Оператор же поворота на конечный угол φ вокруг того же направления будет соответственно даваться формулой

$$\widehat{U}_{\mathbf{n}} = \exp(i\varphi\mathbf{n}\widehat{\boldsymbol{\sigma}}/2) \tag{58.1}$$

(ср. (15.13)). Как и всякая функция матриц Паули (см. задачу 1, § 55), это выражение сводится к линейному по этим матрицам выражению

$$\widehat{U}_{\mathbf{n}} = \cos(\varphi/2) + i\mathbf{n}\widehat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \sin(\varphi/2). \tag{58.2}$$

Так, для поворота вокруг оси z находим

$$\widehat{U}_z(\varphi) = \cos\frac{\varphi}{2} + i\widehat{\sigma}_z \sin\frac{\varphi}{2} = \begin{pmatrix} \exp(i\varphi/2) & 0 \\ 0 & \exp(-i\varphi/2) \end{pmatrix}. \tag{58.3}$$

Это значит, что компоненты спинора при таком повороте преобразуются по закону

$$\psi^{1'} = \psi^1 e^{i\varphi/2}, \quad \psi^{2'} = \psi^2 e^{-i\varphi/2}.$$

В частности, при повороте на угол 2π компоненты спинора меняют знак; таким же свойством будут, следовательно, обладать также и спиноры любого нечетного ранга (ср. конец § 55).

Аналогичным образом найдем матрицы преобразований, состоящих в повороте на угол φ вокруг оси x или оси y:

$$\widehat{U}_x(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) & i\sin(\varphi/2) \\ i\sin(\varphi/2) & \cos(\varphi/2) \end{pmatrix}, \quad \widehat{U}_y(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) & \sin(\varphi/2) \\ -\sin(\varphi/2) & \cos(\varphi/2) \end{pmatrix}. \tag{58.4}$$

Отметим частный случай поворота на угол π вокруг оси y, при котором

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

т. е.

$$\psi^{1'} = \psi_1, \quad \psi^{2'} = \psi_2. \tag{58.5}$$

Легко написать теперь матрицу преобразования при произвольном повороте координатных осей в зависимости от углов Эйлера, определяющих этот поворот.

Вращение осей, определяемое углами Эйлера α, β, γ, производится в три приема: 1) поворот на угол α $(0 \leqslant \alpha \leqslant 2\pi)$ вокруг оси z, 2) поворот на угол β $(0 \leqslant \beta \leqslant \pi)$ вокруг нового положения оси y (ON на рис. 20, так называемая *линия узлов*), 3) поворот на угол γ $(0 \leqslant \gamma \leqslant 2\pi)$ вокруг получившегося окончательного положения (z') оси z [1]).

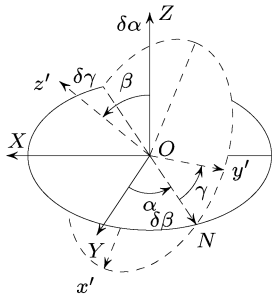


Рис. 20

Очевидно, что углы α, β совпадают со сферическими углами φ, θ новой оси z' по отношению к осям xyz: $\alpha = \varphi$, $\beta = \theta$.

Соответственно такому способу поворота осей, матрица полного преобразования равна произведению трех матриц (58.3), (58.4):

$$\widehat{U}(\alpha, \beta, \gamma) = \widehat{U}_z(\gamma)\widehat{U}_y(\beta)\widehat{U}_z(\alpha).$$

Непосредственным перемножением матриц окончательно находим

$$\widehat{U}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos(\beta/2)e^{i(\alpha+\gamma)/2} & \sin(\beta/2)e^{-i(\alpha-\gamma)/2} \\ -\sin(\beta/2)e^{i(\alpha-\gamma)/2} & \cos(\beta/2)e^{-i(\alpha+\gamma)/2} \end{pmatrix}. \tag{58.6}$$

Спиноры высших рангов преобразуются, по определению, как произведения компонент спинора первого ранга. В физических применениях, однако, представляют интерес не столько

[1]) Системы xyz и $x'y'z'$, как всегда, — правовинтовые, а положительное направление отсчета углов отвечает направлению буравчика, завинчиваемого в положительном направлении оси поворота.

Данное здесь определение углов Эйлера (принятое в квантовомеханических применениях) отличается от определения в § 35 (см. т. I) тем, что второй поворот производится вокруг оси y, а не вокруг оси x. Углы α, β, γ связаны с углами φ, θ, ψ в т. I (не смешивать со сферическими углами φ, θ!) посредством

$$\varphi = \alpha + \frac{\pi}{2}, \quad \theta = \beta, \quad \psi = \gamma - \frac{\pi}{2}.$$

законы преобразования самих спиноров, сколько отвечающих им волновых функций ψ_{jm}.

Пусть функции ψ_{jm} $(m = j, j-1, \ldots, -j)$ описывают в координатной системе xyz состояние с определенным значением момента j, а функции $\psi_{jm'}$ — то же состояние по отношению к осям $x'y'z'$; в первом случае m есть значение j_z, а во втором: $m' = j_{z'}$. Те и другие функции связаны друг с другом линейными соотношениями, которые запишем в виде

$$\psi_{jm} = \sum_{m'} D^{(f)}_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)\psi_{jm'}. \tag{58.7}$$

Коэффициенты $D^{(j)}_{m'm}$ составляют (по отношению к индексам $m'm$) матрицу ранга $2j+1$ — *матрицу конечных вращений* $\widehat{D}^{(j)}$; ее элементы являются функциями углов поворота α, β, γ системы $x'y'z'$ относительно xyz.

Конструктивное построение матрицы конечных вращений может быть произведено с помощью спинорного представления функций ψ_{jm}.

При $j = 1/2$ две функции $\psi_{1/2m}$ $(m = \pm 1/2)$ составляют ковариантный спинор первого ранга. Согласно (56.13) его преобразование (от системы $x'y'z'$ к системе xyz) осуществляется матрицей $\widehat{U}$ (58.6), так что $\widehat{D}^{(1/2)} = \widehat{U}$ [1]). Запишем ее элементы в виде

$$D^{(1/2)}_{m'm} = e^{im'\gamma} d^{(1/2)}_{m'm}(\beta) e^{im\alpha},$$

где

$$d^{1/2}_{m'm}(\beta) = \begin{array}{c|cc} m' \backslash m & 1/2 & -1/2 \\ \hline 1/2 & \cos(\beta/2) & \sin(\beta/2), \\ -1/2 & -\sin(\beta/2) & \cos(\beta/2). \end{array} \tag{58.8}$$

При произвольном значении j функции ψ_{jm} связаны с компонентами симметричного ковариантного спинора ранга $2j$ формулой (57.6). Матрица преобразования компонент спинора ранга $2j$ есть произведение $2j$ матриц $\widehat{D}^{(1/2)}$, каждая из которых

[1]) Обратим внимание на то, что матричные индексы в (58.7) как раз расположены в порядке, отвечающем перемножению столбцов матрицы $\widehat{D}^{(j)}$ с расположенными в строку функциями $\psi_{jm'}$. В символической записи равенство (58.7) должно было бы быть написано как $\psi_{jm} = (\psi'_j \widehat{D}^{(j)})_m$ — в соответствии с записью в (56.13).

действует на один из спинорных индексов. Произведя перемножение и вернувшись снова к функциям ψ_{jm}, получим матрицу преобразования последних в виде

$$D^{(j)}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{im'\gamma} d^{(j)}_{m'm}\beta e^{im\alpha}, \tag{58.9}$$

причем функции $d^{(j)}_{m'm}(\beta)$ даются формулой [1])

$$d^{(j)}_{m'm}(\beta) = \left[\frac{(j+m')!(j-m')!}{(j+m)!(j-m)!}\right]^{1/2} \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{m'+m} \times \\ \times \left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m'-m} P^{(m'-m,m'+m)}_{j-m'}(\cos\beta), \tag{58.10}$$

где

$$P^{(a,b)}_n(\cos\beta) = \frac{(-1)^n}{2^n n!}(1-\cos\beta)^{-a}(1+\cos\beta)^{-b} \times \\ \times \left(\frac{d}{d\cos\beta}\right)^n [(1-\cos\beta)^{a+n}(1+\cos\beta)^{b+n}] \tag{58.11}$$

— так называемые *полиномы Якоби* [2]). Отметим, что

$$P^{(a,b)}_n(-\cos\beta) = (-1)^n P^{(b,a)}_n(\cos\beta). \tag{58.12}$$

Функции $d^{(j)}_{m'm}$ обладают рядом свойств симметрии, которые можно было бы усмотреть из выражений (58.11) и (58.12), но проще вывести непосредственно из их определения как коэффициентов вращательного преобразования.

Матрица $\widehat{D}^{(j)}$ как матрица вращательного преобразования унитарна. Поскольку преобразование, обратное повороту (α,β,γ), есть поворот $(-\gamma,-\beta,-\alpha)$ то для вещественной матрицы $\widehat{d}^{(j)}$ отсюда получаются соотношения

$$d^{(j)}_{m'm}(-\beta) = d^{(j)}_{m'm}(\beta). \tag{58.13}$$

[1]) Проведение вычислений можно найти в книге: *A. R. Edmonds.* Angular momentum in quantum mechanics. —Princeton, 1957 (см. также перевод статьи того же автора в сб.: Деформация атомных ядер. —М.: ИЛ, 1958). Определение функций $D^{(j)}_{m'm}$, согласно (58.9), (58.10), отличается от принятого в книге Эдмондса перестановкой α и γ (что более естественно в излагаемом подходе), а от принятого в статье еще и изменением знаков всех углов.

[2]) Связь этих полиномов с гипергеометрическим рядом — см. § e (формула (e.11)).

Далее, справедливы равенства

$$d^{(j)}_{m'm}(\beta) = d^{(j)}_{-m,-m'}(\beta), \tag{58.14}$$

$$\begin{gathered} d^{(j)}_{m'm}(\pi) = (-1)^{j+m}\delta_{m',-m}, \\ d^{(j)}_{m'm}(-\pi) = (-1)^{j-m}\delta_{m',-m}, \quad d^{(j)}_{m'm}(0) = \delta_{m'm}. \end{gathered} \tag{58.15}$$

При $j = 1/2$ они очевидны из (58.8), а их обобщение для произвольных j очевидно из описанного выше способа построения матрицы преобразования.

Произведем поворот на угол $\pi - \beta$ как два последовательных поворота на углы π и $-\beta$:

$$d^{(j)}_{m'm}(\pi - \beta) = \sum_{m''} d^{(j)}_{m'm''}(\pi) d^{(j)}_{m''m}(-\beta) = (-1)^{j-m'} d^{(j)}_{-m'm}(-\beta),$$

или, используя (58.13),

$$d^{(j)}_{m'm}(\pi - \beta) = (-1)^{j-m'} d^{(j)}_{m,-m'}(\beta). \tag{58.16}$$

Результат двух поворотов вокруг одной и той же оси не зависит от их последовательности. Поэтому мы должны получить тот же результат, произведя повороты $-\beta$ и π в обратном порядке. Сделав это и сравнив ответ с (58.16), получим соотношение

$$d^{(j)}_{m'm}(\beta) = (-1)^{m'-m} d^{(j)}_{-m',-m}(\beta). \tag{58.17}$$

Из (58.17), (58.14) и (58.13) следует, что

$$d^{(j)}_{m'm}(\beta) = (-1)^{m'-m} d^{(j)}_{mm'}(\beta) = (-1)^{m'-m} d^{(j)}_{m'm}(-\beta). \tag{58.18}$$

На основании (58.13)–(58.18) могут быть написаны различные свойства симметрии полных функций $D^{(j)}_{m'm}$. Отметим, в частности, выражение комплексно сопряженной функции

$$D^{(j)*}_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma) = D^{(j)}_{m'm}(-\alpha, \beta, -\gamma) = (-1)^{m'-m} D^{(j)}_{-m',-m}(\alpha, \beta, \gamma). \tag{58.19}$$

С математической точки зрения, матрицы $\widehat{D}^{(j)}$ дают унитарные неприводимые представления группы вращений с размерностью $2j + 1$ (см. ниже, § 98). Отсюда сразу следует соотношение ортогональности и нормировки

$$\int D^{(j_1)*}_{m'_1 m_1}(\alpha, \beta, \gamma) D^{(j_2)}_{m'_2 m_2}(\alpha, \beta, \gamma) \frac{d\omega}{8\pi^2} = \frac{1}{2j_1 + 1} \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{m'_1 m'_2}, \tag{58.20}$$

где $d\omega = \sin\beta \, d\alpha \, d\beta \, d\gamma$.

Ортогональность функций по индексам m и m' обеспечивается множителем $\exp\{i(m\alpha + m'\gamma)\}$. Ортогональность же по индексу j связана с функциями $d^{(j)}_{m'm}$, для которых имеем

$$\int_0^\pi d^{(j_1)}_{m'm}(\beta) d^{(j_2)}_{m'm}(\beta) \frac{\sin\beta d\beta}{2} = \frac{1}{2j_1+1}\delta_{j_1 j_2}. \tag{58.21}$$

Наконец, приведем, для справок, выражения функций $d^{(j)}_{m'm}$ для некоторых частных значений параметров. При $j = 1$ имеем

$$d^{(1)}_{m'm}(\beta) = \begin{array}{c|ccc} m' \backslash m & 1 & 0 & -1 \\ \hline 1 & \frac{1}{2}(1+\cos\beta) & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta & \frac{1}{2}(1-\cos\beta), \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta & \cos\beta & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta, \\ -1 & \frac{1}{2}(1-\cos\beta) & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta & \frac{1}{2}(1+\cos\beta). \end{array} \tag{58.22}$$

При целом $j = l$ и $m' = 0$ формулы (58.10) и (58.11) дают

$$d^{(l)}_{0m}(\beta) = (-1)^m d^{(l)}_{m0}(\beta) = (-1)^m \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\beta). \tag{58.23}$$

Происхождение этой формулы легко проследить из исходного определения (58.7). Будем относить значения функций $\psi_{jm'}$ в правой части (58.7) к оси z', на которой имеем (при $j = l$)

$$Y_{lm'}(\mathbf{n}_{z'}) = i^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\delta_{m'0}. \tag{58.24}$$

Функция же ψ_{jm} в левой части будет тогда шаровой функцией $Y_{lm}(\beta, \alpha)$ от сферических углов $\varphi \equiv \alpha$, $\theta \equiv \beta$ направления оси z'. Подставив (58.24) в (58.7), получим

$$Y_{lm}(\beta, \alpha) = i^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} D^{(l)}_{0m}(\alpha, \beta, \gamma), \tag{58.25}$$

что эквивалентно (58.23).

Наконец, приведем выражение функции при наибольшем возможном значении одного из индексов m, m':

$$d^{(j)}_{jm}(\beta) = (-1)^{j-m} d^{(j)}_{mj} = \\ = \Big[\frac{(2j)!}{(j+m)!(j-m)!}\Big]^{1/2} \Big(\cos\frac{\beta}{2}\Big)^{j+m} \Big(\sin\frac{\beta}{2}\Big)^{j-m}. \quad (58.26)$$

§ 59. Частичная поляризация частиц

Надлежащим выбором направления оси z всегда можно обратить в нуль одну из компонент (например, ψ^2) заданного спинора ψ^λ — волновой функции частицы со спином $1/2$. Это очевидно уже из того, что направление в пространстве определяется двумя величинами (углами), т. е. число имеющихся в нашем распоряжении параметров как раз равно числу величин (вещественная и мнимая части комплексного ψ^2), которые мы хотим обратить в нуль.

Физически это значит, что если частица со спином $1/2$ (будем говорить для определенности об электроне) находится в состоянии, описываемом некоторой спиновой волновой функцией, то существует такое направление в пространстве, вдоль которого проекция спина частицы имеет определенное значение $\sigma = 1/2$. Можно сказать, что в таком состоянии электрон *полностью поляризован*.

Существуют, однако, и такие состояния электрона, которые можно назвать *частично поляризованными*. Эти состояния описываются не волновыми функциями, а лишь матрицами плотности, т. е. они являются смешанными (по спину) состояниями (см. § 14).

Спиновая (или *поляризационная*) матрица плотности электрона представляет собой спинор второго ранга $\rho^{\lambda\mu}$, нормированный условием

$$\rho^\lambda{}_\lambda = \rho^1{}_1 + \rho^2{}_2 = 1 \quad (59.1)$$

и удовлетворяющий условию «эрмитовости»

$$(\rho^\lambda{}_\mu)^* = \rho^\mu{}_\lambda. \quad (59.2)$$

В случае чистого (т. е. вполне поляризованного) спинового состояния электрона спинор $\rho^\lambda{}_\mu$ сводится к произведению компонент волновой функции ψ^λ:

$$\rho^\lambda{}_\mu = \psi^\lambda(\psi^\mu)^*. \quad (59.3)$$

Диагональные компоненты матрицы плотности определяют вероятности значений $+1/2$ и $-1/2$ проекции спина электрона на ось z. Поэтому среднее значение этой проекции

$$\overline{s}_z = \frac{1}{2}(\rho^1{}_1 - \rho^2{}_2),$$

или, учитывая (59.1),

$$\rho^1{}_1 = \frac{1}{2} + \overline{s}_z, \quad \rho^2{}_2 = \frac{1}{2} - \overline{s}_z. \tag{59.4}$$

В чистом состоянии среднее значение величин $s_\pm = s_x \pm i s_y$ вычисляется как

$$\overline{s}_+ = \psi^{\lambda *}\widehat{s}_+\psi^\lambda, \quad \overline{s}_- = \psi^{\lambda *}\widehat{s}_-\psi^\lambda.$$

Так как согласно (55.6) и (55.7), операторы $\widehat{s}_\pm$ выражаются матрицами

$$\overline{s}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \overline{s}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

то находим

$$\overline{s}_+ = \psi^{1*}\psi^2, \quad \overline{s}_- = \psi^{2*}\psi^1.$$

Соответственно в смешанном состоянии будет

$$\rho^1{}_2 = \overline{s}_-, \quad \rho^2{}_1 = \overline{s}_+. \tag{59.5}$$

С помощью матриц Паули формулы (59.4) и (59.5) могут быть записаны совместно в виде

$$\rho^\lambda{}_\mu = \frac{1}{2}(\delta^\lambda{}_\mu + 2\widehat{\boldsymbol{\sigma}}^\lambda{}_\mu \overline{\mathbf{s}}). \tag{59.6}$$

Таким образом, все компоненты поляризационной матрицы плотности электрона выражаются через средние значения компонент его вектора спина. Другими словами, вещественный вектор $\overline{\mathbf{s}}$ полностью определяет свойства поляризации частицы со спином $1/2$. В предельном случае полной поляризации одна из компонент этого вектора (при соответствующем выборе направления осей) равна $1/2$, а две другие — нулю. В обратном случае неполяризованного состояния все три компоненты равны нулю. В общем же случае произвольной частичной поляризации и произвольном выборе системы координат имеет место неравенство $0 \leqslant \rho \leqslant 1$, где

$$\rho = 2(\overline{s}_x^2 + \overline{s}_y^2 + \overline{s}_z^2)^{1/2}$$

есть величина, которую можно назвать *степенью поляризации* электрона.

Для частицы с произвольным спином s матрица плотности есть спинор $\rho^{\lambda\mu\ldots}{}_{\rho\sigma\ldots}$ ранга $4s$, симметричный по первым $2s$ и по последним $2s$ индексам и удовлетворяющий условиям

$$\rho^{\lambda\mu\ldots}{}_{\lambda\mu\ldots} = 1, \tag{59.7}$$

$$(\rho^{\lambda\mu\ldots}{}_{\rho\sigma\ldots})^* = \rho^{\rho\sigma\ldots}{}_{\lambda\mu\ldots}. \tag{59.8}$$

Для подсчета числа независимых компонент матрицы плотности замечаем, что среди возможных наборов значений индексов $\lambda, \mu, \ldots$ (или индексов $\rho, \sigma, \ldots$) имеется лишь $2s+1$ существенно различных. Учитывая также, что компоненты спинора $\rho^{\lambda\mu\ldots}{}_{\rho\sigma\ldots}$ связаны одним соотношением (59.7), найдем, что число различных компонент равно $(2s+1)^2 - 1 = 4s(s+1)$. Хотя эти компоненты являются комплексными величинами, но в силу соотношений (59.8) это обстоятельство не увеличивает общего числа независимых величин, характеризующих состояние частичной поляризации частицы и равного, таким образом, $4s(s+1)$ [1]. Для сравнения укажем, что состояние полной поляризации частицы описывается всего $4s$ величинами ($2s+1$ комплексных компонент волновой функции $\psi^{\lambda\mu\ldots}$, связанных одним условием нормировки и содержащих одну несущественную для описания состояния общую фазу).

Как и всякий спинор ранга $4s$, спинор $\rho^{\lambda\mu\ldots}{}_{\rho\sigma\ldots}$ эквивалентен совокупности неприводимых тензоров рангов $4s, 4s-2, \ldots, 0$. В данном случае имеется всего по одному тензору каждого из этих рангов, поскольку в силу свойств симметрии спинора $\rho^{\lambda\mu\ldots}{}_{\rho\sigma\ldots}$ каждое его упрощение может происходить лишь одним способом — по одному (любому) из индексов $\lambda, \mu, \ldots$ и одному из $\rho, \sigma, \ldots$ Кроме того, скаляр (тензор ранга 0) вообще отсутствует, сводясь в силу условия (59.7) к единице.

§ 60. Обращение времени и теорема Крамерса

Симметрия движения по отношению к изменению знака времени в квантовой механике выражается в том, что если ψ есть волновая функция некоторого стационарного состояния системы, то и «обращенная по времени» волновая функция (обозначим ее через $\psi^{\text{обр}}$) описывает некоторое возможное состояние с

[1]) Задание этих величин эквивалентно заданию средних значений компонент вектора $\mathbf{s}$ и всех их степеней и произведений по $2, 3, \ldots, 2s$, которые не сводятся к еще более низким степеням (см. задачу 3 § 55).

той же энергией. В конце § 18 было указано, что $\psi^{\text{обр}}$ совпадает с комплексно сопряженной функцией ψ^*. В таком простом виде это утверждение относится к волновым функциям без учета спина частиц. При наличии спина оно требует уточнения.

Представим волновую функцию частицы со спином s в виде контравариантного спинора $\psi^{\lambda\mu\cdots}$ (ранга $2s$). При переходе к комплексно сопряженным функциям $\psi^{\lambda\mu\cdots *}$ мы получим, однако, совокупность величин, преобразующихся как компоненты ковариантного спинора. Поэтому операции обращения времени соответствует переход от волновой функции $\psi^{\lambda\mu\cdots}$ к новой волновой функции, ковариантные компоненты которой определяются согласно

$$\psi^{\text{обр}}_{\lambda\mu\ldots} = \psi^{\lambda\mu\cdots *}. \tag{60.1}$$

При заданной совокупности значений индексов $\lambda, \mu, \ldots$ компоненты ко- и контравариантных спиноров соответствуют отличающимся по знаку значениям проекции момента. Поэтому в терминах функций $\psi_{s\sigma}$ обращению времени соответствует переход от $\psi_{s\sigma}$ к $\psi_{s,-\sigma}$, как и должно было быть, поскольку изменение знака времени меняет направление момента. Точное соответствие устанавливается согласно (60.1):

$$\psi^{\text{обр}}_{s,-\sigma} = \psi^*_{s\sigma}(-1)^{s-\sigma}. \tag{60.2}$$

Другими словами, замена $\psi_{s\sigma} \to \psi^*_{s\sigma}$, требуемая операцией обращения времени, означает замену [1])

$$\psi_{s\sigma} \to \psi_{s,-\sigma}(-1)^{s-\sigma}. \tag{60.3}$$

При двукратном повторении этой операции имеем

$$\psi_{s\sigma} \to \psi_{s,-\sigma}(-1)^{s-\sigma} \to \psi_{s\sigma}(-1)^{s-\sigma}(-1)^{s+\sigma} = \psi_{s\sigma}(-1)^{2s}.$$

Таким образом, двукратное обращение времени возвращает волновую функцию к исходному значению лишь при целом спине, а при полуцелом спине оно меняет знак волновой функции.

Рассмотрим произвольную систему взаимодействующих частиц. Орбитальный и спиновый моменты такой системы, каждый в отдельности, при учете релятивистских взаимодействий, вообще говоря, не сохраняются. Сохраняется лишь полный момент $\mathbf{J}$. Если никакого внешнего поля нет, то каждый уровень энергии системы $(2j+1)$ кратно вырожден. При включении внешнего поля это вырождение, вообще говоря, снимается. Возникает вопрос о том, может ли вырождение быть снятым полностью, т. е. так,

[1]) Обратим внимание на соответствие правила комплексного сопряжения сферической функции, согласно (28.9), с общим правилом (60.3).

чтобы система имела только простые уровни. Этот вопрос тесно связан с симметрией по отношению к обращению времени.

В классической электродинамике имеет место инвариантность уравнений по отношению к изменению знака времени, если при этом оставить неизменным электрическое поле и изменить знак магнитного поля [1]). Это фундаментальное свойство движения должно сохраняться и в квантовой механике. Поэтому симметрия по отношению к обращению времени имеет место не только для замкнутой системы, но и во всяком внешнем электрическом поле (при отсутствии магнитного поля).

Волновые функции системы представляют собой спиноры $\psi^{\lambda\mu\dots}$, ранг n которых равен удвоенной сумме спинов всех частиц ($n = 2\sum s_a$); эта сумма может не совпадать с полным спином S системы. Согласно сказанному выше мы можем утверждать, что в произвольном электрическом поле волновая функция и обращенная к ней по времени функция должны соответствовать состояниям с одинаковой энергией. Для того чтобы уровень был невырожденным, во всяком случае необходимо, чтобы эти состояния были тождественными, т. е. соответствующие волновые функции должны совпадать с точностью до постоянного множителя. При этом, конечно, обе должны быть выражены в виде одинаковых (ко- или контравариантных) спиноров.

Напишем $\psi^{\text{обр}}_{\lambda\mu\dots} = C\psi_{\lambda\mu\dots}$, или, согласно (60.1),

$$\psi^{\lambda\mu\dots *} = C\psi_{\lambda\mu\dots}, \tag{60.4}$$

где C — постоянная. Взяв комплексно сопряженное от обеих частей этого равенства, получим

$$\psi^{\lambda\mu\dots} = C^*\psi^*_{\lambda\mu\dots}.$$

Опустим индексы в левой части равенства, соответственно подняв их в правой. Это значит, что мы умножаем обе части равенства на $g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu\dots}$ и суммируем по индексам $\lambda, \mu, \dots$; при этом в правой части надо воспользоваться тем, что

$$g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu\dots} = (-1)^n g^{\lambda\alpha}g^{\mu\beta}\dots$$

В результате получим

$$\psi_{\lambda\mu\dots} = C^*(-1)^n\psi^{\lambda\mu\dots *}.$$

Подставив $\psi^{\lambda\mu\dots *}$ из (60.4), найдем

$$\psi_{\lambda\mu\dots} = (-1)^n CC^*\psi_{\lambda\mu\dots}.$$

[1]) См. II, § 17; см. также замечание в конце § 111.

Это равенство должно выполняться тождественно, т. е. должно быть $(-1)^n CC^* = 1$. Но поскольку $|C|^2$ во всяком случае положительно, то ясно, что это возможно лишь при четном n (т. е. при целочисленном значении суммы $\sum s_a$). При нечетном n (при полуцелом значении $\sum s_a$ [1]) условие (60.4) не может выполняться.

Таким образом, мы приходим к результату, что электрическое поле может полностью снять вырождение только у системы с целочисленным значением суммы спинов частиц. У системы с полуцелой суммой спинов в произвольном электрическом поле все уровни должны быть двукратно вырождены, причем двум различным состояниям с одинаковой энергией соответствуют комплексно сопряженные спиноры [2]) (*H. A. Kramers*, 1930).

Сделаем еще одно замечание математического характера. Соотношение вида (60.4) с вещественной постоянной C представляет собой, с математической точки зрения, условие того, чтобы компонентам спинора можно было поставить в соответствие набор каких-либо вещественных величин; такое условие можно назвать условием «вещественности» спинора [3]). Невозможность выполнения соотношения (60.4) при нечетном n означает, что никакому спинору нечетного ранга не может быть сопоставлена вещественная величина. Напротив, при четном n условие (60.4) может выполняться, причем C может быть вещественной. В частности, симметричному спинору второго ранга может быть приведен в соответствие вещественный вектор, если выполняется условие (60.4) с $C = 1$:

$$\psi^{\lambda\mu *} = \psi_{\lambda\mu}$$

(в чем легко убедиться с помощью формул (57.8), (57.9)). Вообще, условие (60.4) с $C = 1$ является условием «вещественности» симметричного спинора любого четного ранга.

[1]) При целой (полуцелой) сумме $\sum s_a$ целыми (полуцелыми) являются также и все возможные значения полного спина S системы.

[2]) Если электрическое поле обладает высокой симметрией (кубической), то может иметь место и четырехкратное вырождение (см. § 99 и задачу к нему).

[3]) Говорить о вещественности спинора в буквальном смысле вообще не имеет смысла, поскольку комплексно сопряженные спиноры имеют различные законы преобразования.

ГЛАВА IX

ТОЖДЕСТВЕННОСТЬ ЧАСТИЦ

§ 61. Принцип неразличимости одинаковых частиц

В классической механике одинаковые частицы (скажем, электроны), несмотря на тождественность их физических свойств, не теряют все же своей «индивидуальности»: можно представить себе частицы, входящие в состав данной физической системы, в некоторый момент времени «перенумерованными» и в дальнейшем следить за движением каждой из них по своей траектории; тогда в любой момент времени частицы можно будет идентифицировать.

В квантовой же механике положение совершенно меняется. Уже неоднократно указывалось, что в силу принципа неопределенности понятие о траектории электрона полностью теряет смысл. Если положение электрона точно известно в настоящий момент времени, то уже в следующий момент его координаты вообще не имеют никакого определенного значения. Поэтому, локализовав электроны и перенумеровав их в некоторый момент времени, мы этим ничего не добьемся для целей их идентификации в дальнейшие моменты времени; локализовав один из электронов в другой момент времени в некоторой точке пространства, мы не сможем указать, какой именно из электронов попал в эту точку. Таким образом, в квантовой механике принципиально не существует никакой возможности следить в отдельности за каждой из одинаковых частиц и тем самым различать их. Можно сказать, что в квантовой механике одинаковые частицы полностью теряют свою «идивидуальность». Одинаковость частиц по их физическим свойствам имеет здесь весьма глубокий характер — она приводит к их полной неразличимости.

Этот, как говорят, *принцип неразличимости* одинаковых частиц играет основную роль в квантовой теории систем, состоящих из одинаковых частиц. Начнем с рассмотрения системы, состоящей всего из двух частиц. В силу их тождественности состояния системы, получающиеся друг из друга просто перестановкой обеих частиц, должны быть физически полностью эквивалентными. Это значит, что в результате такой перестановки волновая функция системы может измениться только на

несущественный фазовый множитель. Пусть $\psi(\xi_1, \xi_2)$ — волновая функция системы, причем ξ_1, ξ_2 условно обозначают совокупности трех координат и проекции спина каждой из частиц. Тогда должно быть:

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = e^{i\alpha}\psi(\xi_2, \xi_1),$$

где α — некоторая вещественная постоянная. В результате повторной перестановки мы вернемся к исходному состоянию, между тем как функция ψ окажется умноженной на $e^{2i\alpha}$. Отсюда следует, что $e^{2i\alpha} = 1$ или $e^{i\alpha} = \pm 1$. Итак, $\psi(\xi_1, \xi_2) = \pm\psi(\xi_2, \xi_1)$.

Мы приходим к результату, что имеется всего две возможности — волновая функция либо симметрична (т. е. совершенно не меняется в результате перестановки частиц), либо антисимметрична (т. е. при перестановке меняет знак). Очевидно, что волновые функции всех состояний одной и той же системы должны иметь одинаковую симметрию; в противном случае волновая функция состояния, представляющего собой суперпозицию состояний различной симметрии, была бы ни симметрична, ни антисимметрична.

Этот результат непосредственно обобщается на системы, состоящие из произвольного числа одинаковых частиц. Действительно, в силу одинаковости частиц ясно, что если какая-либо их пара обладает свойством описываться, скажем, симметричными волновыми функциями, то и всякая другая пара таких же частиц будет обладать тем же свойством. Поэтому волновая функция одинаковых частиц должна либо совершенно не меняться при перестановке любой пары частиц (а потому и при всякой вообще взаимной перестановке частиц), либо менять знак при перестановке каждой пары. В первом случае говорят о *симметричной*, а во втором случае — об *антисимметричной* волновой функции. Свойство описываться либо симметричными, либо антисимметричными волновыми функциями зависит от рода частиц. О частицах, описывающихся антисимметричными функциями, говорят, как о подчиняющихся *статистике Ферми–Дирака* или о *фермионах*, а о частицах, описывающихся симметричными функциями, — как подчиняющихся *статистике Бозе–Эйнштейна* или о *бозонах* [1]).

[1]) Эта терминология связана с названием статистик, которыми описывается идеальный газ, состоящий из частиц соответственно с антисимметричными или симметричными волновыми функциями. В действительности мы имеем здесь дело не только с различными статистиками, но и по существу с различными механиками. Статистика Ферми была предложена *Ферми* (*E. Fermi*) для электронов в 1926 г., а ее связь с квантовой механикой была выяснена *Дираком* (1926). Статистика Бозе была предложена *Бозе* (*S. Bose*) для световых квантов и обобщена *Эйнштейном* (1924).

Из законов релятивистской квантовой механики оказывается возможным показать (см. IV, § 25), что статистика, которой подчиняются частицы, однозначно связана с их спином: частицы с полуцелым спином являются фермионами, а с целым спином — бозонами.

Статистика сложных частиц определяется четностью числа входящих в их состав элементарных фермионов. Действительно, перестановка двух одинаковых сложных частиц эквивалентна одновременной перестановке нескольких пар одинаковых элементарных частиц. Перестановка бозонов не изменяет волновой функции вообще, а перестановка фермионов меняет ее знак. Поэтому сложные частицы, содержащие нечетное число элементарных фермионов, подчиняются статистике Ферми, а содержащие четное число их, — статистике Бозе. Этот результат находится, конечно, в согласии с указанным выше общим правилом: сложная частица имеет целый или полуцелый спин в зависимости от того, четно или нечетно число входящих в ее состав частиц с полуцелым спином.

Так, атомные ядра с нечетным атомным весом (т. е. состоящие из нечетного числа протонов и нейтронов) подчиняются статистике Ферми, а с четным весом — статистике Бозе. Для атомов же, содержащих наряду с ядрами также и электроны, статистика определяется, очевидно, четностью или нечетностью суммы атомного веса и атомного номера.

Рассмотрим систему, состоящую из N одинаковых частиц, взаимодействием которых друг с другом можно пренебречь. Пусть $\psi_1, \psi_2, \ldots$ — волновые функции различных стационарных состояний, в которых может находиться каждая из частиц в отдельности. Состояние системы в целом можно определять перечислением номеров состояний, в которых находятся отдельные частицы. Возникает вопрос о том, каким образом должна быть составлена из функций $\psi_1, \psi_2, \ldots$ волновая функция ψ всей системы в целом.

Пусть $p_1, p_2, \ldots, p_N$ — номера состояний, в которых находятся отдельные частицы (среди этих номеров могут быть и одинаковые). Для системы бозонов волновая функция $\psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N)$ выражается суммой произведений вида

$$\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2)\ldots\psi_{p_N}(\xi_N) \tag{61.1}$$

со всеми возможными перестановками различных индексов $p_1, p_2, \ldots$; такая сумма обладает, очевидно, требуемым свойством симметрии. Так, для системы из двух частиц, находящихся в различных ($p_1 \neq p_2$) состояниях:

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2) + \psi_{p_1}(\xi_2)\psi_{p_2}(\xi_1)\right]. \tag{61.2}$$

Множитель $1/\sqrt{2}$ введен для нормировки (все функции $\psi_1, \psi_2, \ldots$ взаимно ортогональны и предполагаются нормированными). В общем же случае системы произвольного числа частиц N нормированная волновая функция

$$\psi_{N_1 N_2 \ldots} = \left(\frac{N_1! N_2! \ldots}{N!}\right)^{1/2} \sum \psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2)\ldots\psi_{p_N}(\xi_N), \quad (61.3)$$

где сумма берется по всем перестановкам различных из индексов $p_1, p_2, \ldots, p_N$, а числа N_i указывают, сколько из всех этих индексов имеют одинаковые значения i (при этом $\sum N_i = N$). При интегрировании квадрата $|\psi^2|$ по $d\xi_1 d\xi_2 \ldots d\xi_N$ [1]) обращаются в нуль все члены, за исключением только квадратов модулей каждого из членов суммы; поскольку общее число членов в сумме (61.3) равно, очевидно, $N!/(N_1! N_2! \ldots)$, то отсюда и получается нормировочный коэффициент в (61.3).

Для системы фермионов волновая функция ψ есть антисимметричная комбинация произведений (61.1). Так, для системы из двух частиц имеем

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2) - \psi_{p_1}(\xi_2)\psi_{p_2}(\xi_1)]. \quad (61.4)$$

В общем же случае N частиц волновая функция системы записывается в виде определителя

$$\psi_{N_1 N_2 \ldots} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\xi_1) & \psi_{p_1}(\xi_2) & \ldots & \psi_{p_1}(\xi_N) \\ \psi_{p_2}(\xi_1) & \psi_{p_2}(\xi_2) & \ldots & \psi_{p_2}(\xi_N) \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots \\ \psi_{p_N}(\xi_1) & \psi_{p_N}(\xi_2) & \ldots & \psi_{p_N}(\xi_N) \end{vmatrix}. \quad (61.5)$$

Перестановке двух частиц соответствует здесь перестановка двух столбцов определителя, в результате чего последний меняет знак.

Из выражения (61.5) следует важный результат: если среди номеров $p_1, p_2, \ldots$ есть два одинаковых, то две строки определителя окажутся одинаковыми и весь определитель обратится тождественно в нуль. Он будет отличным от нуля только в тех случаях, когда все номера $p_1, p_2, \ldots$ различны. Таким образом, в системе одинаковых фермионов не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии две (или более) частицы. Это — так называемый *принцип Паули* (*W. Pauli*, 1925).

[1]) Под интегрированием по $d\xi$ условно подразумевается (здесь и в § 64, 65) интегрирование по координатам вместе с суммированием по σ.

§ 62. Обменное взаимодействие

Тот факт, что в уравнении Шредингера не учитывается наличие у частиц спина, отнюдь не обесценивает это уравнение и все получающиеся с его помощью результаты. Дело в том, что электрическое взаимодействие частиц не зависит от их спинов[1]).

Математически это означает, что гамильтониан системы электрически взаимодействующих частиц (в отсутствие магнитного поля) не содержит операторов спина и потому при применении его к волновой функции никак не воздействует на спиновые переменные. Поэтому уравнению Шредингера удовлетворяет в действительности каждая из компонент волновой функции; другими словами, волновая функция системы частиц может быть написана в виде произведения

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots)\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots),$$

где функция φ зависит только от координат частиц, а функция χ — только от их спинов; о первой будем говорить как о *координатной* или *орбитальной*, а о второй — как о *спиновой* волновой функции.

Уравнение Шредингера определяет по существу только координатную функцию φ, оставляя функцию χ произвольной. Во всех случаях, когда сам спин частиц нас не интересует, можно, следовательно, применять уравнение Шредингера, рассматривая в качестве волновой функции одну только координатную функцию, что и делалось в предыдущих главах.

Однако оказывается, что, несмотря на указанную независимость электрического взаимодействия частиц от их спина, существует своеобразная зависимость энергии системы от ее полного спина, проистекающая в конечном итоге из принципа неразличимости одинаковых частиц.

Рассмотрим систему, состоящую всего из двух одинаковых частиц. В результате решения уравнения Шредингера мы найдем ряд уровней энергии, каждому из которых соответствует определенная симметричная или антисимметричная координатная волновая функция $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

Действительно, в силу одинаковости частиц гамильтониан (а с ним и уравнение Шредингера) системы инвариантен по отношению к их перестановке. Если уровни энергии не вырождены, то при перестановке координат $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ функция $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ может

[1]) Это справедливо лишь постольку, поскольку речь идет о нерелятивистском приближении. При учете релятивистских эффектов взаимодействие заряженных частиц оказывается зависящим от спина.

измениться только на постоянный множитель; производя же перестановку еще раз, убедимся, что этот множитель может быть равен только ± 1 [1]).

Предположим сначала, что частицы имеют спин нуль. Спиновый множитель для таких частиц вообще отсутствует, и волновая функция сводится к одной лишь координатной функции $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, которая должна быть симметричной (поскольку частицы со спином нуль подчиняются статистике Бозе). Таким образом, не все из уровней энергии, получающихся при формальном решении уравнения Шредингера, могут в действительности осуществляться; те из них, которым соответствуют антисимметричные функции φ, для рассматриваемой системы невозможны.

Перестановка двух одинаковых частиц эквивалентна операции инверсии системы координат (начало которой выбрано посередине прямой, соединяющей обе частицы). С другой стороны, в результате инверсии волновая функция φ должна умножиться на $(-1)^l$, где l — орбитальный момент относительного движения обеих частиц (см. § 30). Сопоставляя эти соображения со сказанным выше, мы приходим к выводу, что система из двух одинаковых частиц со спином нуль может обладать только четным орбитальным моментом.

Далее, пусть система состоит из двух частиц со спином $1/2$ (скажем, электронов). Тогда полная волновая функция системы (т. е. произведение функции $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и спиновой функции $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$) должна быть непременно антисимметричной по отношению к перестановке обеих частиц. Поэтому при симметричной координатной функции спиновая функция должна быть антисимметричной, и наоборот. Будем писать спиновую функцию в спинорном виде, т. е. в виде спинора второго ранга $\chi^{\lambda\mu}$, каждый из индексов которого соответствует спину одного из электронов. Симметричной по спинам обеих частиц функции соответствует симметричный спинор ($\chi^{\lambda\mu} = \chi^{\mu\lambda}$), а антисимметричной — антисимметричный спинор ($\chi^{\lambda\mu} = -\chi^{\mu\lambda}$). Но мы знаем, что симметричный спинор второго ранга описывает систему с равным единице полным спином, а антисимметричный спинор сводится к скаляру, что соответствует равному нулю спину.

Таким образом, мы приходим к следующему результату. Те уровни энергии, которым соответствуют симметричные решения $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ уравнения Шредингера, могут фактически осуществ-

[1]) При наличии же вырождения можно всегда выбрать такие линейные комбинации функций, относящихся к данному уровню, которые тоже удовлетворяют этому условию.

ляться при равном нулю полном спине системы, т. е. когда спины обоих электронов «антипараллельны», давая в сумме нуль. Значения же энергии, связанные с антисимметричными функциями $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, требуют равного единице полного спина, т. е. спины обоих электронов должны быть «параллельными».

Другими словами, возможные значения энергии системы электронов оказываются зависящими от ее полного спина. На этом основании можно говорить о некотором своеобразном взаимодействии частиц, приводящем к этой зависимости. Это взаимодействие называют *обменным*. Оно представляет собой чисто квантовый эффект, полностью исчезающий (как и самый спин) при предельном переходе к классической механике.

Для разобранного нами случая системы двух электронов характерно следующее обстоятельство. Каждому уровню энергии соответствует одно определенное значение полного спина: 0 или 1. Такое однозначное соответствие значений спина уровням энергии сохраняется, как мы увидим ниже (§ 63), и в системах из произвольного числа электронов. Оно, однако, не имеет места для систем, состоящих из частиц со спином, превышающим 1/2.

Рассмотрим систему из двух частиц с произвольным спином s. Ее спиновая волновая функция есть спинор ранга $4s$:

$$\chi^{\overbrace{\lambda\mu\ldots}^{2s}\overbrace{\rho\sigma\ldots}^{2s}},$$

половина ($2s$) индексов которого соответствует спину одной, а другая половина — спину другой частицы. По индексам каждой из этих групп индексов спинор симметричен. Перестановке обеих частиц соответствует перестановка всех индексов $\lambda, \mu, \ldots$ первой группы с индексами $\rho, \sigma, \ldots$ второй группы. Для того чтобы получить спиновую функцию состояния системы с полным спином S, надо упростить этот спинор по $2s - S$ парам индексов (каждая пара содержит один индекс из $\lambda, \mu, \ldots$ и один из $\rho, \sigma, \ldots$) и симметризовать по остальным; в результате получится симметричный спинор ранга $2S$.

Но, как мы знаем, упрощение спинора по паре индексов означает составление комбинации, антисимметричной по этим индексам. Поэтому при перестановке частиц спиновая волновая функция умножится на $(-1)^{2s-S}$.

С другой стороны, полная волновая функция системы двух частиц при их перестановке должна умножаться на $(-1)^{2s}$ (т. е. на $+1$ при целом s и на -1 при полуцелом). Отсюда следует, что симметрия координатной волновой функции по отношению к перестановке частиц определяется множителем $(-1)^S$, зависящим только от S.

Таким образом, мы приходим к результату, что координатная волновая функция системы двух одинаковых частиц симметрична при четном и антисимметрична при нечетном полном спине.

Вспоминая сказанное выше о связи между перестановкой частиц и инверсией системы координат, заключаем также, что при четном (нечетном) спине S система может обладать только четным (нечетным) орбитальным моментом.

Мы видим, что и здесь обнаруживается некоторая зависимость между возможными значениями энергии системы и полным спином, но эта зависимость не вполне однозначна. Уровни энергии, которым соответствуют симметричные (антисимметричные) координатные волновые функции, могут осуществляться при всех четных (нечетных) значениях S.

Подсчитаем, сколько имеется всего различных состояний системы двух частиц с четными и нечетными значениями S. Величина S пробегает $2s+1$ значений: $2s, 2s-1, \ldots, 0$. Для каждого данного S имеется $2S+1$ состояний, отличающихся значением z-компоненты спина (всего $(2s+1)^2$ различных состояний). Пусть s — целое. Тогда среди $2s+1$ значений S есть $s+1$ четных и s нечетных. Полное число состояний с четными S равно сумме

$$\sum_{S=0,2,\ldots,2s} (2S+1) = (2s+1)(s+1);$$

остальные $s(2s+1)$ состояний обладают нечетными S. Подобным же образом найдем, что при полуцелом s имеется $s(2s+1)$ состояний с четными и $(s+1)(2s+1)$ с нечетными значениями S.

Задачи

1. Определить обменное расщепление уровней энергии системы двух электронов; взаимодействие электронов рассматривается как возмущение.

Решение. Пусть частицы находятся (без учета их взаимодействия) в состояниях с орбитальными волновыми функциями $\varphi_1(\mathbf{r}_1)$ и $\varphi_2(\mathbf{r}_2)$. Состояниям системы с полным спином $S=0$ и $S=1$ отвечают соответственно симметризованное и антисимметризованное произведения:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)].$$

Средние значения оператора взаимодействия частиц $U(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)$ в этих состояниях равны $A \pm J$, где

$$A = \iint U|\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2\,|\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2\,dV_1\,dV_2,$$

$$J = \iint U\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_1^*(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\varphi_2^*(\mathbf{r}_1)\,dV_1\,dV_2$$

(интеграл J называют *обменным*). Опуская не имеющую обменного характера аддитивную постоянную A, находим, таким образом, смещения уровней: $\Delta E_0 = J$, $\Delta E_1 = -J$ (индекс указывает значение S). Эти величины

можно представить как собственные значения спинового *обменного оператора* [1])

$$\widehat{V}_{\text{обм}} = -(1/2)J(1 + 4\widehat{\mathbf{s}}_1\widehat{\mathbf{s}}_2) \tag{1}$$

(собственные значения произведения $\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2$ — см. задачу 2 § 55).

Если электроны относятся, например, к различным атомам, то обменный интеграл экспоненциально убывает при увеличении расстояния R между атомами. Из структуры подынтегрального выражения ясно, что этот интеграл определяется «перекрытием» волновых функций состояний $\varphi_1(\mathbf{r}_1)$ и $\varphi_2(\mathbf{r}_2)$; учитывая асимптотический закон убывания волновых функций состояний дискретного спектра (ср. (21.6)), найдем, что

$$J \sim \exp(-(\varkappa_1 + \varkappa_2)R), \quad \varkappa_1 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m|E_1|}, \quad \varkappa_2 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m|E_2|},$$

где E_1, E_2 — уровни энергии электрона в обоих атомах.

2. То же для системы трех электронов.

Р е ш е н и е. Учитывая формулу (1) задачи 1, пишем оператор попарного обменного взаимодействия системы трех электронов в виде

$$\widehat{V}_{\text{обм}} = -\sum J_{ab}(1/2 + 2\widehat{\mathbf{s}}_a\widehat{\mathbf{s}}_b), \tag{1}$$

где суммирование производится по парам частиц 12, 13 и 23. Матричные элементы операторов $\widehat{\mathbf{s}}_a\widehat{\mathbf{s}}_b$ между состояниями с различными значениями пар чисел σ_a, σ_b определяются с помощью формул (55.6) и равны

$$\langle 1/2, 1/2|\mathbf{s}_a\mathbf{s}_b|1/2, 1/2\rangle = 1/4, \quad \langle 1/2, -1/2|\mathbf{s}_a\mathbf{s}_b|1/2, -1/2\rangle = -1/4,$$
$$\langle 1/2, -1/2|\mathbf{s}_a\mathbf{s}_b| - 1/2, 1/2\rangle = 1/2.$$

Начинаем с определения энергии, отвечающей наибольшему возможному значению проекции полного спина $M_S = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$, т. е. значению $M_S = 3/2$; тем самым мы определим энергию состояния с полным спином $S = 3/2$. Вычисляя соответствующий диагональный матричный элемент оператора (1), найдем

$$\Delta E_{3/2} = -(J_{12} + J_{13} + J_{23}).$$

Далее переходим к состояниям с $M_S = 1/2$. Это значение M_S может осуществиться тремя способами, в зависимости от того, какое из чисел σ_1, σ_2, σ_3 равно $-1/2$ (а два других $1/2$). Поэтому мы получили бы для этих состояний секулярное уравнение третьей степени. Однако вычисление может быть сразу упрощено, если заметить, что один из корней этого уравнения должен отвечать найденной уже энергии состояния с $S = 3/2$, и потому секулярное уравнение должно делиться на $\Delta E - \Delta E_{3/2}$; это обстоятельство позволяет в данном случае обойтись без вычисления свободного члена в кубическом уравнении [2]).

Именно, вычисляя старшие члены уравнения, получим

$$(\Delta E)^3 + (J_{12} + J_{13} + J_{23})(\Delta E)^2 +$$
$$+ [J_{12}J_{13} + J_{12}J_{23} + J_{13}J_{23} - (J_{12}^2 + J_{13}^2 + J_{23}^2)]\Delta E + \ldots = 0,$$

и разделив на $\Delta E + J_{12} + J_{13} + J_{23}$, найдем два уровня энергии, отвечающие

[1]) Этот оператор был введен *Дираком*.

[2]) Такой прием в особенности полезен при аналогичных вычислениях для систем с большим числом частиц.

состояниям со спином $S = 1/2$:

$$\Delta E_{1/2} = \pm[J_{12}^2 + J_{13}^2 + J_{23}^2 - J_{12}J_{13} - J_{12}J_{23} - J_{13}J_{23}]^{1/2}.$$

Таким образом, имеется всего три уровня энергии в соответствии с подсчетом, произведенным в задаче 1 § 63.

3. В каких состояних ядро ^{8}Be может распасться на две α-частицы?

Р е ш е н и е. Поскольку α-частица не обладает спином, система двух α-частиц может обладать лишь четным орбитальным моментом (совпадающим с полным моментом), и ее состояния четны. Поэтому указанный распад возможен лишь из четных состояний ядра ^{8}Be с четным полным моментом.

§ 63. Симметрия по отношению к перестановкам

Рассматривая систему, состоящую всего из двух частиц, мы могли утверждать, что ее координатные волновые функции стационарных состояний $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ должны быть либо симметричны, либо антисимметричны. В общем же случае системы из произвольного числа частиц решения уравнения Шредингера (координатные волновые функции) отнюдь не должны непременно быть симметричными или антисимметричными по отношению к перестановке любой пары частиц, как это имеет место для полных волновых функций (включающих спиновой множитель). Это связано с тем, что перестановка одних только координат двух частиц еще не соответствует их физической перестановке. Физическая одинаковость частиц приводит здесь лишь к тому, что гамильтониан системы инвариантен по отношению к перестановке частиц, и потому если некоторая функция есть решение уравнения Шредингера, то решениями являются и функции, получающиеся из исходной посредством различных перестановок переменных.

Предварительно сделаем несколько замечаний о перестановках вообще. В системе из N частиц возможны всего $N!$ различных перестановок. Если представить себе все частицы перенумерованными, то каждую перестановку можно изобразить определенной последовательностью чисел $1, 2, 3, \ldots$ Каждая такая последовательность может быть получена из натуральной последовательности $1, 2, 3, \ldots$ последовательными перестановками пар частиц. *Перестановку* называют *четной* или *нечетной* в зависимости от того, осуществляется ли она четным или нечетным числом парных перестановок. Обозначим через $\widehat{P}$ операторы перестановок N частиц и введем величину δ_P, равную $+1$, если $\widehat{P}$ есть четная перестановка, и -1, если перестановка нечетная. Если φ есть симметричная по всем частицам функция, то

$$\widehat{P}\varphi = \varphi,$$

а если функция антисимметрична по всем частицам, то

$$\widehat{P}\varphi = \delta_P \varphi.$$

Из произвольной функции $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ можно образовать симметричную функцию посредством операции *симметризации*, которую можно записать так:

$$\varphi_{\text{сим}} = \text{const} \cdot \sum_P \widehat{P}\varphi, \tag{63.1}$$

где суммирование производится по всем возможным перестановкам. Образование же антисимметричной функции (эту операцию иногда называют *альтернированием*) может быть записано в виде

$$\varphi_{\text{анти}} = \text{const} \cdot \sum_P \delta_P \widehat{P}\varphi. \tag{63.2}$$

Возвратимся к вопросу о поведении волновых функций φ системы одинаковых частиц по отношению к перестановкам [1]). Тот факт, что гамильтониан системы $\widehat{H}$ симметричен по всем частицам, означает, математически, что он коммутативен со всеми операторами перестановок $\widehat{P}$. Однако эти операторы не коммутативны друг с другом и поэтому не могут быть приведены одновременно к диагональному виду. Это значит, что волновые функции φ не могут быть выбраны так, чтобы каждая из них была симметрична или антисимметрична по отношению ко всем отдельным парным перестановкам [2]).

Поставим задачу об определении возможных типов симметрии функций $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ от N переменных (или совокупностей нескольких таких функций) по отношению к перестановкам переменных.

Симметрия должна быть такой, чтобы она не могла быть повышена, т. е. чтобы всякая дополнительная операция симметризации или альтернирования при применении к этим функциям обращала бы их либо в линейные комбинации их же самих, либо тождественно в нуль.

---

[1]) С математической точки зрения задача состоит в нахождении неприводимых представлений группы перестановок. Подробное изложение математической теории групп перестановок см. в книгах: *Г. Вейль.* Теория групп и квантовая механика. —М.: Наука, 1985; *М. Хамермеш.* Теория групп и ее применения к физическим проблемам. —М.: ИЛ, 1966; *И. Г. Каплан.* Симметрия многоэлектронных систем. —М.: Наука, 1969.

[2]) Лишь для системы из двух частиц имеется всего один оператор перестановки, который может быть приведен к диагональному виду одновременно с гамильтонианом.

Мы знаем уже две операции, которые приводят к функциям максимальной симметрии: симметризация по всем переменным и альтернирование по всем переменным. Эти операции могут быть обобщены следующим образом.

Разобьем совокупность всех N переменных $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N$ (или, что то же самое, индексов $1, 2, 3, \ldots, N$) на несколько рядов, содержащих $N_1, N_2, \ldots$ элементов (переменных): $N_1 + N_2 + \ldots = N$. Такое разбиение можно изобразить наглядно схемой (так называемая *схема Юнга*), в которой каждое из чисел $N_1, N_2, \ldots$ представлено строкой из нескольких клеток (так, на рис. 21 представлена схема разбиений $6+4+4+3+3+1+1$ и $7+5+5+3+1+1$ для $N = 22$); в каждом из квадратов следует поместить одно из чисел $1, 2, 3, \ldots$ Если расположить строки в порядке их укорочения (так это и сделано на рис. 21), то схема будет содержать не только последовательные горизонтальные строки, но и вертикальные столбцы.

Произведем симметризацию некоторой произвольной функции $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ по переменным, входящим в состав каждой из строк. После этого операция альтернирования может производиться только по отношению к переменным, входящим в различные строки; альтернирование по паре переменных, находящихся в одной строке, даст, очевидно, тождественно нуль.

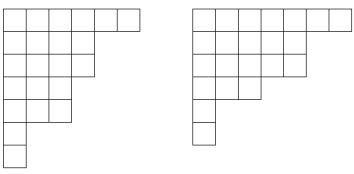


Рис. 21

Выбрав из каждой строки по одной переменной, мы можем, не ограничивая общности, считать их находящимися в первых клетках строк (после симметризации порядок расположения переменных по клеткам каждой строки несуществен); произведем альтернирование по этим переменным. Вычеркнув затем первый столбец, произведем альтернирование по переменным, выбранным по одному из каждой строки укороченной таким образом схемы; теперь эти переменные можно снова считать находящимися в первых клетках укороченных строк. Продолжая этот процесс, мы придем к функции, сначала симметризованной по переменным каждой строки, а затем альтернированной по переменным каждого столбца (разумеется, после альтернирования функция, вообще говоря, перестает быть симметричной по переменным каждой строки; симметричность сохраняется лишь по отношению к переменным, находящимся в клетках первой строки, выступающих за остальные строки).

Распределяя N переменных различным образом по строкам схемы Юнга (распределение по клеткам каждой строки

несущественно), мы получим таким способом ряд функций, которые при произвольной перестановке переменных преобразуются друг через друга[1]). Необходимо, однако, подчеркнуть, что не все эти функции линейно независимы; число независимых функций, вообще говоря, меньше числа возможных распределений переменных по строкам схемы; мы не станем останавливаться здесь на этом подробнее[2]).

Таким образом, каждая юнговская схема определяет некоторый тип симметрии функций по отношению к перестановкам. Составляя все возможные (для данного N) юнговские схемы, мы найдем все возможные типы симметрии. Это сводится к разбиению числа N всеми возможными способами на сумму нескольких меньших слагаемых, причем в число возможных разбиений включается также и само число N (так, для $N = 4$ возможны разбиения: $4,\ 3+1,\ 2+2,\ 2+1+1,\ 1+1+1+1$).

Каждому уровню энергии системы можно привести в соответствие некоторую юнговскую схему, определяющую перестановочную симметрию соответствующих решений уравнения Шредингера; при этом каждому значению энергии соответствует, вообще говоря, несколько различных функций, при перестановках преобразующихся друг через друга. Наличие этого «перестановочного вырождения» связано с упоминавшейся уже некоммутативностью операторов $\widehat{P}$, каждый из которых коммутативен с гамильтонианом (ср. § 10, с. 48). Подчеркнем, однако, что оно не означает наличия какого-либо дополнительного физического вырождения уровней энергии. Все эти различные координатные волновые функции, умноженные на спиновые функции, входят в одну определенную комбинацию — полную волновую функцию, — удовлетворяющую (в зависимости от спина частиц) условию симметричности или антисимметричности.

Среди различных типов симметрии всегда существует (при данном N) два, которым соответствуют всего по одной функции. Одному из них отвечает функция, симметричная по всем переменным, а другому — антисимметричная (в первом случае

[1]) Можно было бы производить симметризацию и альтернирование в обратном порядке — сначала альтернировать по переменным в каждом столбце, а затем симметризовать по переменным в строках. Это, однако, не дало бы ничего нового, так как получающиеся обоими способами функции являются линейными комбинациями друг друга.

[2]) Преобразующиеся друг через друга независимые функции составляют базис неприводимого представления группы перестановок. Число этих функций есть размерность представления. Для случая частиц со спином $1/2$ оно определено в задаче 1 к этому параграфу.

юнговская схема состоит всего из одной строки из N клеток, а во втором — из одного столбца).

Перейдем к спиновым волновым функциям $\chi(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N)$. Их типы симметрии по отношению к перестановкам частиц определяются теми же юнговскими схемами, причем роль переменных играют проекции спинов частиц. Возникает вопрос о том, какая схема должна соответствовать спиновой функции при заданной схеме координатной функции. Предположим сначала, что частицы обладают целым спином. Тогда полная волновая функция ψ должна быть симметрична по всем частицам. Для этого симметрия спиновых и координатных функций должна определяться одной и той же юнговской схемой, а полная волновая функция ψ выражается в виде определенных билинейных комбинаций тех и других; мы не станем останавливаться здесь на вопросе о составлении этой комбинации.

Пусть теперь частицы обладают полуцелым спином. Тогда полная волновая функция должна быть антисимметричной по всем частицам. Можно показать, что для этого юнговские схемы координатной и спиновой функций должны быть дуальными: получаться друг из друга заменой строк столбцами и обратно (таковы, например, две схемы, изображенные на рис. 21).

Остановимся подробнее на важном случае частиц со спином $1/2$ (например, электронов). Каждая из спиновых переменных $\sigma_1, \sigma_2, \ldots$ пробегает здесь всего два значения $\pm 1/2$. Поскольку функция, антисимметричная по каким-либо двум переменным, обращается в нуль, когда эти переменные имеют одинаковые значения, то ясно, что функция χ может быть альтернирована лишь по парам переменных; уже при альтернировании по трем переменным две из них во всяком случае будут иметь одинаковые значения, так что получится тождественно нуль.

Таким образом, для системы электронов юнговские схемы спиновых функций могут содержать столбцы длиной лишь в одну или две клетки (т. е. всего одну или две строки); в юнговских же схемах координатных функций то же самое относится к длине строк. Число возможных типов перестановочной симметрии для системы из N электронов равно, следовательно, числу возможных разбиений числа N на сумму единиц и двоек. При четном N это число равно $N/2+1$ (разбиения с $0, 1, \ldots, N/2$ двоек), а при нечетном оно равно $(N+1)/2$ (разбиения с $0, 1, \ldots, (N-1)/2$ двоек). Так, на рис. 22 изображены возможные юнговские схемы (координатные и спиновые) для $N = 4$.

Легко видеть, что каждый из этих типов симметрии (т. е. каждая из юнговских схем) соответствует определенному полному спину S системы электронов. Будем рассматривать

спиновые функции в спинорном виде, т. е. в виде спинора $\chi^{\lambda\mu\ldots}$ N-го ранга, причем его индексы (каждый из которых соответствует спину отдельной частицы) будут теми переменными, которые располагаются в клетках юнговских схем. Рассмотрим спиновую юнговскую схему, состоящую из двух строк, имеющих по N_1 и N_2 клеток ($N_1 + N_2 = N$, $N_1 \geqslant N_2$). В первых N столбцах имеется по две клетки, и по соответствующим парам индексов спинор должен быть антисимметричен. По индексам же, находящимся в последних $n = N_1 - N_2$ клетках первой строки, спинор должен быть симметричен. Но, как мы знаем, такой спинор N-го ранга сводится к симметричному спинору n-го ранга, которому соответствует полный спин, равный $S = n/2$. Возвращаясь к юнговским схемам координатных функций, мы можем сказать, что схема с n строками, содержащими по одной клетке, соответствует состоянию с полным спином $S = n/2$. При четном N полный спин может иметь целые значения от 0 до $N/2$, а при нечетном N — полуцелые значения от $1/2$ до $N/2$, как и должно было быть.

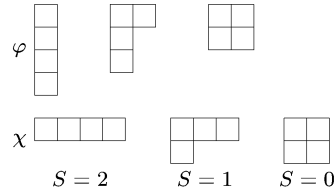


Рис. 22

Подчеркнем, что такое однозначное соответствие юнговских схем полному спину имеет место только для систем частиц со спином $1/2$; для системы всего из двух частиц мы убедились в этом уже в предыдущем параграфе. Для системы N частиц со спином s спиновая волновая функция строится из произведения N симметричных спиноров ранга $2s$, т. е. является спинором ранга $2Ns$. Если этот спинор симметризовать в соответствии с определенной схемой Юнга из N клеток, то из независимых компонент такого симметризованного спинора можно образовать обычно несколько наборов линейных комбинаций, отвечающих каждый различным значениям полного спина системы S.

Подобно тому как для частиц со спином $1/2$ схема Юнга спиновых функций не может содержать столбцы с более чем двумя клетками, так для частиц с произвольным спином s длина столбцов не должна превышать $2s + 1$ клеток.

Если число частиц в системе N есть целое кратное от $2s + 1$, то среди возможных юнговских схем есть прямоугольная схема, все столбцы которой содержат по $2s + 1$ клеток. Такой схеме отвечает одно определенное значение полного спина: $S = 0$. Отсюда следует, что всяким вообще двум (спиновым) юнговским схемам, которые можно сложить вместе в прямоугольник

высотой $2s+1$, отвечают одинаковые значения S[1]). Этот вывод есть просто следствие того факта, что при сложении двух моментов суммарный момент может оказаться равным нулю, лишь если складываемые моменты одинаковы по величине.

В заключение этого параграфа вернемся к отмеченному уже ранее (см. примеч. на с. 86) обстоятельству, что для систем из нескольких одинаковых частиц нельзя утверждать, что волновая функция ее стационарного состояния с наименьшей энергией не имеет узлов. Теперь мы можем уточнить это замечание и выяснить его происхождение.

Волновая функция (речь идет о координатной функции), не имеющая узлов, непременно должна быть симметрична по всем частицам; если бы она была антисимметрична по отношению к перестановке какой-либо пары частиц 1, 2, то она обратилась бы в нуль при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$. Но если система состоит из трех или более электронов, то полностью симметричная координатная волновая функция вообще не допускается (юнговская схема координатной функции не может иметь строки с более чем двумя клетками). Таким образом, хотя решение уравнения Шредингера, соответствующее наименьшему собственному значению, и не имеет узлов (согласно теореме вариационного исчисления), однако это решение может оказаться физически недопустимым; тогда нормальному состоянию системы будет соответствовать не наименьшее из собственных значений уравнения Шредингера, и волновая функция этого состояния будет, вообще говоря, иметь узлы. Вообще, для частиц с полуцелым спином s такое положение имеет место в системах с более чем $2s+1$ частицами. Для систем же, состоящих из бозонов, полностью симметричная координатная волновая функция всегда возможна.

З а д а ч и

1. Определить число уровней энергии с различными значениями полного спина S для системы из N частиц со спином $1/2$ (*F. Bloch*, 1929).

Р е ш е н и е. Заданное значение проекции полного спина системы $M_S = \sum \sigma$ можно осуществить

$$f(M_S) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}+M_S\right)!\left(\frac{N}{2}-M_S\right)!}$$

[1]) Таковы, например, следующие пары схем (при $s=1$):



Дополнительные друг к другу схемы изображены сплошными и штриховыми линиями.

способами ($N/2 + M_S$ частицам приписываем $\sigma = 1/2$, а остальным $\sigma = -1/2$). Каждому уровню энергии с заданным значением S соответствует $2S + 1$ состояний со значениями $M_S = S,\ S-1, \ldots, -S$. Поэтому легко сообразить, что число различных уровней с заданным значением S равно

$$n(S) = f(S) - f(S+1) = \frac{N!(2S+1)}{\left(\frac{N}{2}+S+1\right)!\left(\frac{N}{2}-S\right)!}.$$

Полное число $n = \sum\limits_S n(S)$ различных уровней энергии равно

$$n = f(0) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}!\right)^2}$$

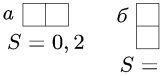
при четном N, или

$$n = f\left(\frac{1}{2}\right)\frac{N!}{\left(\frac{N+1}{2}\right)!\left(\frac{N-1}{2}\right)!}$$

при нечетном N.

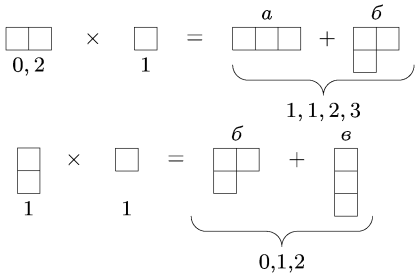
2. Найти значения полного спина S, осуществляющиеся при различных типах симметрии спиновых функций системы из двух, трех или четырех частиц со спинами 1.

Р е ш е н и е. Для двух частиц соответствие устанавливается тем, что множитель, на который умножается спиновая функция при перестановке частиц, должен быть равен $(-1)^{2s-S}$ (см. конец § 62). Для частиц со спином $s = 1$ отсюда получается соответствие:



(1)

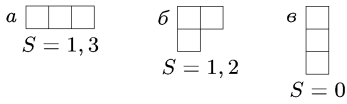
Схемы Юнга для системы из трех частиц получаются добавлением к схемам (1) одной клетки всеми возможными способами. Это можно записать в виде символических равенств:



Под схемами указаны значения S, причем значения полного спина системы трех частиц (схемы справа) получаются из спинов систем двух и одной частиц (схемы слева) по правилу сложения моментов [1]). Распределение

[1]) Повторение дважды цифры 1 под схемами справа связано с возникновением этого значения момента один раз от сложения моментов 0 и 1, а другой — от сложения моментов 2 и 1.

получающихся значений S между отдельными схемами справа можно установить, заметив, что схеме *в* (столбик из трех клеток) отвечает $S = 0$; поэтому схеме *б* отвечают оставшиеся (во втором равенстве) значения 1 и 2, а схеме *а* — оставшиеся после *б* (в первом равенстве) значения 1 и 3:



Схемы Юнга для системы из четырех частиц получаются прибавлением одной клетки к схемам (2) (с соблюдением условия, чтобы столбцы не содержали более трех клеток):

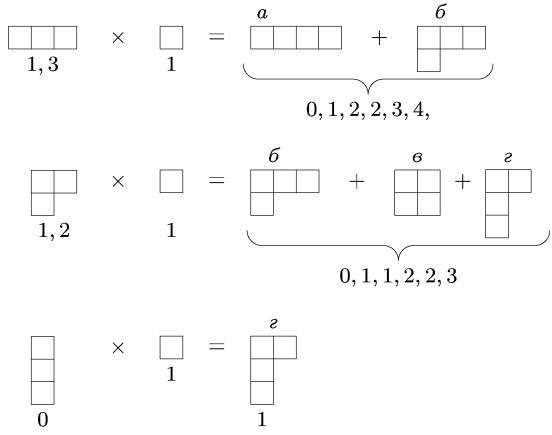
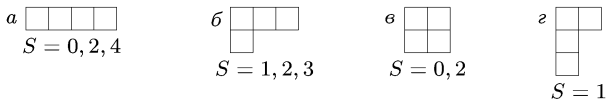


Схема *в* складывается со схемой $1a$ в прямоугольник со столбцами из трех клеток; поэтому ей отвечают те же значения $S = 0, 2$, что и для $1a$. Значения S для схемы *б* определяются по остатку во втором равенстве, а затем для схемы *а*— по остатку в первом равенстве; значение спина для схемы *г* однозначно определяется третьим равенством:



§ 64. Вторичное квантование. Случай статистики Бозе

В теории систем, состоящих из большого числа одинаковых частиц, широко применяется особый метод рассмотрения, известный под названием *вторичного квантования*. Этот метод в особенности необходим в релятивистской теории, где

приходится иметь дело с системами, в которых самое число частиц является переменным [1]).

Пусть $\psi_1(\xi)$, $\psi_2(\xi)$, ... — некоторая полная система ортогональных и нормированных волновых функций стационарных состояний одной частицы [2]). Это могут быть состояния частицы в некотором произвольно выбранном внешнем поле, но обычно выбираются просто плоские волны — волновые функции свободной частицы с определенными значениями импульса (и проекции спина). При этом с целью сведéния спектра состояний к дискретному рассматривают движение частиц в большой, но ограниченной области пространства; для движения в ограниченном объеме собственные значения компонент импульса пробегают дискретный ряд (причем интервалы между соседними значениями обратно пропорциональны линейным размерам области и стремятся к нулю при их увеличении).

В системе свободных частиц импульсы частиц сохраняются по отдельности. Тем самым сохраняются и *числа заполнения* состояний — числа $N_1, N_2, \ldots$, указывающие, сколько частиц находится в каждом из состояний $\psi_1, \psi_2, \ldots$ В системе взаимодействующих частиц импульсы каждой из них уже не сохраняются, а потому не сохраняются и числа заполнения. Для такой системы можно говорить лишь о распределении вероятностей различных значений чисел заполнения. Поставим себе целью построить математический аппарат, в котором именно числа заполнения (а не координаты и проекции спинов частиц) играли бы роль независимых переменных.

В таком аппарате удобно пользоваться обозначениями Дирака (см. конец § 11), выбирая $N_1, N_2, \ldots$ в качестве определяющих состояние квантовых чисел. Состояния, отвечающие волновым функциям (61.3) и (61.5), будут обозначаться через $|N_1, N_2, \ldots\rangle$. При этом координатные и спиновые переменные уже не фигурируют в явном виде.

Соответственно такому выбору независимых переменных, так же и операторы различных физических величин (в том числе гамильтониан системы) должны формулироваться в терминах их воздействия на функции чисел заполнения. К такой формулировке можно прийти, отправляясь от обычного матричного представления операторов. При этом надо рассмотреть

[1]) Метод вторичного квантования был развит *Дираком* для фотонов в применении к теории излучения (1927 г.) и затем распространен на фермионы *Вигнером* и *Иорданом* (*E. Wigner*, *P. Jordan*, 1928).

[2]) Как и в § 61, ξ обозначает совокупность координат и проекции спина σ частицы, а под интегрированием по $d\xi$ будет подразумеваться интегрирование по координатам вместе с суммированием по σ.

матричные элементы операторов по отношению к волновым функциям стационарных состояний системы невзаимодействующих частиц. Поскольку эти состояния можно описывать заданием определенных значений чисел заполнения, то тем самым выяснится характер воздействия операторов на эти переменные.

Рассмотрим сначала системы частиц, подчиняющихся статистике Бозе.

Пусть $\widehat{f}_a^{(1)}$ есть оператор какой-либо величины, относящейся к одной (a-й) частице, т. е. действующий только на функции переменных ξ_a. Введем симметричный по всем частицам оператор

$$\widehat{F}^{(1)} = \sum_a \widehat{f}_a^{(1)} \tag{64.1}$$

(суммирование по всем частицам) и определим его матричные элементы по отношению к волновым функциям (61.3). Прежде всего легко сообразить, что матричные элементы будут отличны от нуля только для переходов без изменения чисел $N_1, N_2, \ldots$ (диагональные элементы) и для переходов, при которых одно из этих чисел увеличивается, а другое уменьшается на единицу. Действительно, поскольку каждый из операторов $\widehat{f}_a^{(1)}$ действует только на одну функцию в произведении $\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2)\ldots\psi_{p_N}(\xi_N)$, то его матричные элементы могут быть отличны от нуля только для переходов с изменением состояния одной частицы; но это означает, что число частиц, находящихся в одном состоянии, уменьшается, а в другом — увеличивается на единицу. Вычисление этих матричных элементов по существу очень просто; его легче произвести самому, чем проследить за его изложением. Поэтому мы приведем только результат вычисления. Недиагональные элементы равны

$$\langle N_i, N_k - 1|F^{(1)}|N_i - 1, N_k\rangle = f_{ik}^{(1)}\sqrt{N_i N_k}. \tag{64.2}$$

Мы указываем только те индексы, по которым матричный элемент не диагонален, опуская для краткости остальные. Здесь $f_{ik}^{(1)}$ — матричный элемент

$$f_{ik}^{(1)} = \int \psi_i^*(\xi)\widehat{f}^{(1)}\psi_k(\xi)\,d\xi; \tag{64.3}$$

поскольку операторы $f_a^{(1)}$ отличаются только обозначением переменных, на которые они действуют, то интегралы (64.3) от индекса a не зависят и этот индекс опущен. Диагональные матричные элементы от $F^{(1)}$ представляют собой средние значения

величины $F^{(1)}$ в состояниях $\Psi_{N_1 N_2 \ldots}$. Вычисление дает

$$\overline{F^{(1)}} = \sum_i f_{ii}^{(1)} N_i. \tag{64.4}$$

Введем теперь основные в методе вторичного квантования операторы $\widehat{a}_i$, действующие уже не на функции координат, а на функции чисел заполнения. По определению, оператор $\widehat{a}_i$, действуя на состояние $|N_1, N_2, \ldots\rangle$, уменьшает на единицу значение переменной N_i, одновременно умножая функцию на $\sqrt{N_i}$ [1]):

$$\widehat{a}_i |N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots\rangle = \sqrt{N_i} |N_1, N_2, \ldots, N_i - 1, \ldots\rangle. \tag{64.5}$$

Можно сказать, что оператор $\widehat{a}_i$ уменьшает на единицу число частиц, находящихся в i-м состоянии; его называют поэтому *оператором уничтожения* частиц. Его можно представить в виде матрицы, единственный отличный от нуля элемент которой есть

$$\langle N_i - 1 | a_i | N_i \rangle = \sqrt{N_i}. \tag{64.6}$$

Сопряженный с $\widehat{a}_i$ оператор $\widehat{a}_i^+$ изображается, по определению (см. (11.9)), матрицей с единственным элементом

$$\langle N_i | a_i^+ | N_i - 1 \rangle = \langle N_i - 1 | a_i | N_i \rangle^* = \sqrt{N_i}. \tag{64.7}$$

Это значит, что при воздействии на функцию $|N_1, N_2, \ldots\rangle$ он увеличивает число N_i на 1:

$$\widehat{a}_i^+ |N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots\rangle = \sqrt{N_i + 1} |N_1, N_2, \ldots, N_i + 1, \ldots\rangle. \tag{64.8}$$

Другими словами, оператор $\widehat{a}_i^+$ увеличивает на 1 число частиц в i-м состоянии; его называют *оператором рождения* частиц.

Произведение операторов $\widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i$ при воздействии на волновую функцию может лишь умножить ее на постоянную, оставляя все переменные $N_1, N_2, \ldots$ неизменными: оператор $\widehat{a}_i$ уменьшает переменную N_i на 1, после чего $\widehat{a}_i^+$ возвращает ее к исходному значению. Непосредственное перемножение матриц (64.6) и (64.7) действительно показывает, что $\widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i$ изображается диагональной матрицей с диагональными элементами, равными N_i:

$$\widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i = N_i. \tag{64.9}$$

Аналогичным образом найдем

$$\widehat{a}_i \widehat{a}_i^+ = N_i + 1. \tag{64.10}$$

[1]) Введено естественное обозначение $\widehat{a}|n\rangle$ для результата воздействия оператора $\widehat{a}$ на волновую функцию состояния $|n\rangle$.

Разность этих выражений дает правило коммутации между операторами $\widehat{a}_i$ и $\widehat{a}_i^+$:

$$\widehat{a}_i\widehat{a}_i^+ - \widehat{a}_i^+\widehat{a}_i = 1. \tag{64.11}$$

Операторы же с различными индексами i и k, действующие на различные переменные (N_i и N_k), коммутативны:

$$\widehat{a}_i\widehat{a}_k - \widehat{a}_k\widehat{a}_i = 0, \quad \widehat{a}_i\widehat{a}_k^+ - \widehat{a}_k^+\widehat{a}_i = 0, \quad i \neq k. \tag{64.12}$$

Исходя из описанных свойств операторов $\widehat{a}_i$, $\widehat{a}_i^+$, легко видеть, что оператор

$$\widehat{F}^{(1)} = \sum_{i,k} f_{ik}^{(1)}\widehat{a}_i^+\widehat{a}_k \tag{64.13}$$

совпадает с оператором (64.1). Действительно, все матричные элементы, вычисленные с помощью (64.6), (64.7), совпадают с элементами (64.2) и (64.4). Этот результат очень важен. В формуле (64.13) величины $f_{ik}^{(1)}$ — просто числа. Таким образом, нам удалось выразить обычный оператор, действующий на функции координат, в виде оператора, действующего на функции новых переменных — чисел заполнения N_i.

Полученный результат легко обобщается и на операторы другого вида. Пусть

$$\widehat{F}^{(2)} = \sum_{a>b} \widehat{f}_{ab}^{(2)}, \tag{64.14}$$

где $\widehat{f}_{ab}^{(2)}$ — оператор физической величины, относящейся сразу к паре частиц и поэтому действующей на функции от ξ_a и ξ_b. Аналогичные вычисления покажут, что такой оператор может быть выражен через операторы $\widehat{a}_i$, $\widehat{a}_i^+$ посредством

$$\widehat{F}^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{i,k,l,m} \langle ik|f^{(2)}|lm\rangle \widehat{a}_i^+\widehat{a}_k^+\widehat{a}_m\widehat{a}_l, \tag{64.15}$$

$$\langle ik|f^{(2)}|lm\rangle = \iint \psi_i^*(\xi_1)\psi_k^*(\xi_2)\widehat{f}^{(2)}\psi_l(\xi_1)\psi_m(\xi_2)\,d\xi_1\,d\xi_2.$$

Обобщение этих формул на симметричные по всем частицам операторы любого другого вида ($\widehat{F}^{(3)} = \sum \widehat{f}_{abc}^{(3)}$ и т. д.) очевидно.

С помощью этих формул можно выразить через операторы $\widehat{a}_i$, $\widehat{a}_i^+$ также и гамильтониан исследуемой физической системы из N взаимодействующих одинаковых частиц. Гамильтониан такой системы, разумеется, симметричен по всем частицам. В нерелятивистском приближении[1]) он не зависит от спинов

[1]) В отсутствие магнитного поля.

частиц и может быть представлен в общем виде следующим образом:

$$\widehat{H} = \sum_a \widehat{H}_a^{(1)} + \sum_{a>b} U^{(2)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + \sum_{a>b>c} U^{(3)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) + \ldots \quad (64.16)$$

Здесь $\widehat{H}_a^{(1)}$ есть часть гамильтониана, зависящая от координат только одной (a-й) частицы:

$$\widehat{H}_a^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_a + U^{(1)}(\mathbf{r}_a). \quad (64.17)$$

где $U^{(1)}(\mathbf{r}_a)$ — потенциальная энергия одной частицы во внешнем поле. Остальные члены в (64.16) отвечают энергии взаимодействия частиц друг с другом, причем отделены друг от друга члены, зависящие соответственно от координат двух, трех и т. д. частиц.

Представление гамильтониана в такой форме позволяет непосредственно применить формулы (64.13), (64.15) и аналогичные им. Таким образом,

$$\widehat{H} = \sum_{i,k} H_{ik}^{(1)} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_k + \frac{1}{2} \sum_{i,k,l,m} \langle ik|U^{(2)}|lm\rangle \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_k^+ \widehat{a}_m \widehat{a}_l \ldots \quad (64.18)$$

Этим осуществляется искомое выражение гамильтониана в виде оператора, действующего на функции от чисел заполнения.

Для системы невзаимодействующих частиц в выражении (64.18) остается только первый член:

$$\widehat{H} = \sum_{i,k} H_{ik}^{(1)} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_k. \quad (64.19)$$

Если в качестве функций ψ_i выбраны собственные функции гамильтониана $\widehat{H}^{(1)}$ отдельной частицы, то матрица $H_{ik}^{(1)}$ диагональна и ее диагональные элементы — собственные значения энергии частицы ε_i. Таким образом,

$$\widehat{H} = \sum_i \varepsilon_i \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i;$$

заменяя оператор $\widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i$ его собственными значениями (64.9), получим для уровней энергии системы выражение

$$E = \sum_i \varepsilon_i N_i$$

— тривиальный результат, который и должен был получиться.

Развитый здесь аппарат можно представить в более компактном виде, введя так называемые *ψ-операторы*[1])

$$\widehat{\psi}(\xi) = \sum_i \psi_i(\xi)\widehat{a}_i, \quad \widehat{\psi}^+(\xi) = \sum_i \psi^*(\xi)\widehat{a}_i^+, \tag{64.20}$$

где переменные ξ рассматриваются как параметры. В силу сказанного выше об операторах $\widehat{a}_i$, $\widehat{a}_i^+$ ясно, что оператор $\widehat{\psi}$ уменьшает, а $\widehat{\psi}^+$ увеличивает полное число частиц в системе на единицу.

Легко видеть, что оператор $\widehat{\psi}^+(\xi_0)$ создает частицу, находящуюся в точке ξ_0. Действительно, в результате действия оператора $\widehat{a}_i^+$ создается частица в состоянии с волновой функцией $\psi_i(\xi)$. Отсюда следует, что в результате воздействия оператора $\psi_i(\xi_0)$ создается частица в состоянии с волновой функцией

$$\sum_i \psi_i^*(\xi)\psi_i(\xi_0) = \delta(\xi - \xi_0)$$

(использована формула (5.12), что и соответствует частице с определенными значениями координат и спина[2])).

Правила коммутации ψ-операторов получаются непосредственно из правил коммутации операторов $\widehat{a}_i$, $\widehat{a}_i^+$:

$$\widehat{\psi}(\xi)\widehat{\psi}(\xi') - \widehat{\psi}(\xi')\widehat{\psi}(\xi) = 0, \tag{64.21}$$

$$\widehat{\psi}(\xi)\widehat{\psi}^+(\xi') - \widehat{\psi}^+(\xi')\widehat{\psi}(\xi) = \sum_i \psi_i(\xi)\psi_i^*(\xi') = \delta(\xi - \xi'). \tag{64.22}$$

Вторично-квантованный оператор $\widehat{F}^{(1)}$ напишется с помощью ψ-операторов в виде

$$\widehat{F}^{(1)} = \int \widehat{\psi}^+(\xi)\widehat{f}^{(1)}\widehat{\psi}(\xi)\, d\xi \tag{64.23}$$

(здесь подразумевается, что оператор $\widehat{f}^{(1)}$ действует в $\widehat{\psi}(\xi)$ на функции параметров ξ). Действительно, подставив сюда $\widehat{\psi}$ и $\widehat{\psi}^+$ в виде (64.20) и используя определение (64.3), вернемся

[1]) Обратим внимание на аналогию между выражением (64.20) и разложением $\psi = \sum a_i\psi_i$ произвольной волновой функции по некоторой полной системе функций. Здесь оно как бы снова квантуется, откуда и происходит название всего метода — вторичное квантование.

[2]) $\delta(\xi - \xi_0)$ обозначает условно произведение

$$\delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0)\delta_{\sigma\sigma_0}.$$

к формуле (64.13). Аналогичным образом вместо (64.15) будем иметь

$$\widehat{F}^{(2)} = \frac{1}{2}\iint \widehat{\psi}^{+}(\xi)\widehat{\psi}^{+}(\xi')\widehat{f}^{(2)}\widehat{\psi}(\xi')\widehat{\psi}(\xi)\,d\xi\,d\xi'. \tag{64.24}$$

В частности, гамильтониан системы, выраженный через ψ-операторы, напишется в виде

$$\widehat{H} = \int\Big\{-\frac{\hbar^2}{2m}\widehat{\psi}^{+}(\xi)\Delta\widehat{\psi}(\xi) + \widehat{\psi}^{+}(\xi)U^{(1)}(\xi)\widehat{\psi}(\xi)\Big\}d\xi + \\ + \frac{1}{2}\iint \widehat{\psi}^{+}(\xi)\widehat{\psi}^{+}(\xi')U^{(2)}(\xi,\xi')\widehat{\psi}(\xi')\widehat{\psi}(\xi)\,d\xi\,d\xi' + \ldots \tag{64.25}$$

Оператор $\widehat{\psi}^{+}(\xi)\widehat{\psi}(\xi)$, построенный из ψ-операторов подобно произведению $\psi^{*}\psi$, определяющему плотность вероятности для частицы в состоянии с волновой функцией ψ, называют *оператором плотности* частиц. Интеграл же

$$\widehat{N} = \int \widehat{\psi}^{+}\widehat{\psi}\,d\xi \tag{64.26}$$

играет в аппарате вторичного квантования роль оператора полного числа частиц в системе. Действительно, подставив в него ψ-операторы в виде (64.20) и приняв во внимание нормированность и взаимную ортогональность волновых функций, получим $\widehat{N} = \sum \widehat{a}_i^{+}\widehat{a}_i$. Каждый член этой суммы есть оператор числа частиц в i-м состоянии — согласно (64.9) его собственные значения равны числам заполнения N_i; сумма же всех этих чисел есть полное число частиц в системе[1]).

Наконец, отметим, что если система состоит из бозонов различного рода, то в методе вторичного квантования должны быть введены свои операторы $\widehat{a}$, $\widehat{a}^{+}$ для каждого рода частиц. При этом, очевидно, операторы, относящиеся к различным родам частиц, коммутативны друг с другом.

§ 65. Вторичное квантование. Случай статистики Ферми

Вся принципиальная сторона метода вторичного квантования остается без изменений для систем, состоящих из одинаковых фермионов. Конкретные же формулы для матричных элементов величин и для операторов $\widehat{a}_i$, конечно, меняются.

[1]) Для систем с заданным числом частиц эти утверждения (как и свойства гамильтониана системы свободных частиц (64.19)) представляются тривиальными. Их обобщение в релятивистской теории приводит, однако, к новым, отнюдь не тривиальным результатам (ср. IV, § 11).

Волновая функция $\psi_{N_1 N_2 \ldots}$ имеет теперь вид (61.5). В связи с антисимметричностью этой функции прежде всего возникает вопрос о выборе ее знака. В случае статистики Бозе этого вопроса не было, так как, ввиду симметричности волновой функции, раз выбранный ее знак сохранялся при всех перестановках частиц.

Для того чтобы сделать знак функции (61.5) определенным, условимся устанавливать его следующим образом. Перенумеруем раз и навсегда все состояния ψ_i последовательными номерами. После этого будем заполнять строки определителя (61.5) всегда таким образом, чтобы было

$$p_1 < p_2 < p_3 < \ldots < p_N, \tag{65.1}$$

причем в столбцах стоят функции различных переменных в последовательности $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N$. Среди чисел $p_1, p_2, \ldots$ не может быть равных, так как в противном случае определитель обратится в нуль. Другими словами, числа заполнения N_i могут иметь только значения 0 или 1.

Рассмотрим снова оператор вида (64.1): $\widehat{F}^{(1)} = \sum \widehat{f}_a^{(1)}$. По тем же причинам, что и в § 64, его матричные элементы будут отличны от нуля только для переходов без изменения всех чисел заполнения и для переходов, при которых одно из них (N_i) уменьшается на единицу (становясь равным нулю вместо единицы), а другое (N_k) увеличивается на единицу (переходит из нуля в единицу). Легко найти, что при $i < k$

$$\langle 1_i, 0_k | F^{(1)} | 0_i, 1_k \rangle = f_{ik}^{(1)} (-1)^{\sum(i+1, k-1)}. \tag{65.2}$$

Здесь символами 0_i, 1_i обозначены значения $N_1 = 0$, $N_i = 1$, а символом $\sum(k, l)$ — сумма чисел заполнения всех состояний от k-го до l-го [1]):

$$\sum(k, l) = \sum_{n=k}^{l} N_n.$$

Для диагональных же элементов получается прежняя формула (64.4)

$$\overline{F^{(1)}} = \sum_i f_{ii}^{(1)} N_i. \tag{65.3}$$

Для того чтобы оператор $\widehat{F}^{(1)}$ мог быть представлен в форме (64.13), операторы $\widehat{a}_i$ должны определяться как матрицы

[1]) При $i > k$ в показателе в (65.2) надо писать $\sum(k+1, i-1)$. При $i = k \pm 1$ эти суммы надо заменять нулями.

с элементами:

$$\langle 0_i|a_i|1_i\rangle = \langle 1_i|a_i^+|0_i\rangle = (-1)^{\sum(1,i-1)}. \tag{65.4}$$

Перемножив эти матрицы, найдем (при $k > i$)

$$\langle 1_i, 0_k|a_i^+ a_k|0_i, 1_k\rangle = \langle 1_i, 0_k|a_i^+|0_i, 0_k\rangle\langle 0_i, 0_k|a_k|0_i, 1_k\rangle = \\ = (-1)^{\sum(1,i-1)}(-1)^{\sum(1,i-1)+\sum(i+1,k-1)}$$

или

$$\langle 1_i, 0_k|a_i^+ a_k|0_i, 1_k\rangle = (-1)^{\sum(i+1,k-1)}. \tag{65.5}$$

Если же $i = k$, то матрица $\widehat{a}_i^+\widehat{a}_i$ диагональна, причем ее элементы равны единице при $N_i = 1$ и нулю при $N_i = 0$; это можно написать в виде

$$\widehat{a}_i^+\widehat{a}_i = N_i. \tag{65.6}$$

При подстановке этих выражений в (64.13) мы действительно получим (65.2), (65.3).

Перемножая $\widehat{a}_i^+$, $\widehat{a}_k$ в обратном порядке, будем иметь

$$\langle 1_i, 0_k|a_k a_i^+|0_i, 1_k\rangle = \langle 1_i, 0_k|a_k|1_i, 1_k\rangle\langle 1_i, 1_k|a_i^+|0_i, 1_k\rangle = \\ = (-1)^{\sum(1,i-1)+\sum(i+1,k-1)+\sum(1,i-1)+1}$$

или

$$\langle 1_i, 0_k|a_k a_i^+|0_i, 1_k\rangle = -(-1)^{\sum(i+1,k-1)}. \tag{65.7}$$

Сравнив (65.7) с (65.5), мы видим, что эти величины противоположны по знаку, так что

$$\widehat{a}_i^+\widehat{a}_k + \widehat{a}_k\widehat{a}_i^+ = 0, \quad i \neq k.$$

Для диагональной матрицы $\widehat{a}_i\widehat{a}_i^+$ найдем

$$\widehat{a}_i\widehat{a}_i^+ = 1 - N_i. \tag{65.8}$$

Сложив с (65.6), получим

$$\widehat{a}_i\widehat{a}_i^+ + \widehat{a}_i^+\widehat{a}_i = 1.$$

Оба полученных равенства можно написать вместе в виде

$$\widehat{a}_i\widehat{a}_k^+ + \widehat{a}_k^+\widehat{a}_i = \delta_{ik}. \tag{65.9}$$

Произведя аналогичные вычисления, получим для произведений $\widehat{a}_i$, $\widehat{a}_k$ соотношения

$$\widehat{a}_i\widehat{a}_k + \widehat{a}_k\widehat{a}_i = 0 \tag{65.10}$$

(в частности, $\widehat{a}_i\widehat{a}_i = 0$).

Таким образом, мы видим, что операторы $\widehat{a}_i$ и $\widehat{a}_k$ (или $\widehat{a}_k^+$) с $i \neq k$ оказываются антикоммутативными, между тем как в случае статистики Бозе они коммутировали друг с другом. Это различие вполне естественно. В случае статистики Бозе операторы $\widehat{a}_i$ и $\widehat{a}_k$ были совершенно независимыми; каждый из операторов $\widehat{a}_i$ действовал только на одну переменную N_i, причем результат воздействия не зависел от значений остальных чисел заполнения. В случае же статистики Ферми результат воздействия оператора $\widehat{a}_i$ зависит не только от самого числа N_i, но и от чисел заполнения всех предыдущих состояний, как это видно из определения (65.4). Поэтому действие различных операторов $\widehat{a}_i$, $\widehat{a}_k$ не может рассматриваться как независимое.

После того как свойства операторов $\widehat{a}_i$, $\widehat{a}_i^+$ таким образом определены, все остальные формулы (64.13)–(64.18) остаются полностью в силе. Остаются также и формулы (64.23)–(64.25), выражающие операторы физических величин через ψ-операторы, определяемые посредством (64.20). Правила же коммутации (64.21) и (64.22) заменяются теперь равенствами

$$\widehat{\psi}^+(\xi')\widehat{\psi}(\xi) + \widehat{\psi}(\xi)\widehat{\psi}^+(\xi') = \delta(\xi - \xi'), \tag{65.11}$$

$$\widehat{\psi}(\xi')\widehat{\psi}(\xi) + \widehat{\psi}(\xi)\widehat{\psi}(\xi') = 0. \tag{65.12}$$

Если система состоит из различных частиц, то для каждого рода частиц должны быть введены свои операторы вторичного квантования (как уже упоминалось в конце предыдущего параграфа). Операторы, относящиеся к бозонам и фермионам, при этом коммутативны друг с другом. Что же касается операторов, относящихся к различным фермионам, то в пределах нерелятивистской теории их формально можно считать либо коммутативными, либо антикоммутативными; в обоих предположениях применение метода вторичного квантования приводит к одинаковым результатам.

Имея, однако, в виду дальнейшее применение в релятивистской теории, допускающей взаимные превращения различных частиц, мы должны считать операторы рождения и уничтожения различных фермионов антикоммутативными. Это обстоятельство становится очевидным, если рассматривать в качестве различных частиц два разных внутренних состояния одной и той же сложной частицы.

ГЛАВА X

АТОМ

§ 66. Атомные уровни энергий

В нерелятивистском приближении стационарные состояния атома определяются уравнением Шредингера для системы электронов, движущихся в кулоновом поле ядра и электрически взаимодействующих друг с другом; в это уравнение вовсе не входят операторы спина электронов. Как мы знаем, для системы частиц в центрально-симметричном внешнем поле сохраняется полный орбитальный момент L, а также четность состояния. Поэтому каждое стационарное состояние атома будет характеризоваться определенным значением момента L и своей четностью. Кроме того, координатные волновые функции стационарных состояний системы одинаковых частиц обладают определенной перестановочной симметрией. Мы видели в § 63, что для системы электронов каждому определенному типу перестановочной симметрии (т. е. определенной юнговской схеме) соответствует определенное значение полного спина системы. Поэтому каждое стационарное состояние атома будет характеризоваться также и полным спином S электронов.

Энергетический уровень с заданными значениями S и L вырожден соответственно различным возможным направлениям векторов $\mathbf{S}$ и $\mathbf{L}$ в пространстве. Кратность вырождения по направлениям $\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$ равна соответственно $2L+1$ и $2S+1$. Всего, следовательно, кратность вырождения уровня с заданными L и S равна произведению $(2L+1)(2S+1)$.

В действительности, однако, в электромагнитном взаимодействии электронов существуют релятивистские эффекты, зависящие от их спинов. Они приводят к тому, что энергия атома оказывается зависящей не только от величины векторов $\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$, но и от их взаимного расположения. Строго говоря, при учете релятивистских взаимодействий орбитальный момент $\mathbf{L}$ и спин $\mathbf{S}$ атома уже не сохраняются каждый по отдельности. Остается лишь закон сохранения полного момента $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$, являющийся универсальным точным законом, следующим из изотропии пространства по отношению к замкнутой системе. Поэтому точные уровни энергии должны характеризоваться значениями J полного момента.

Однако если релятивистские эффекты относительно малы (как это часто имеет место), то их можно учесть в качестве возмущения. Под влиянием этого возмущения вырожденный уровень с заданными L и S «расщепляется» на ряд различных (близких друг к другу) уровней, отличающихся значениями полного момента J.

Эти уровни определяются (в первом приближении) соответствующим секулярным уравнением (§ 39), а их волновые функции (нулевого приближения) представляют собой определенные линейные комбинации волновых функций исходного вырожденного уровня с данными L и S.

В этом приближении можно, следовательно, по-прежнему считать абсолютные величины орбитального момента и спина (но не их направления) сохраняющимися и характеризовать уровни также и значениями L и S.

Таким образом, в результате релятивистских эффектов уровень с данными значениями L и S расщепляется на ряд уровней с различными значениями J. Об этом расщеплении говорят как о *тонкой структуре* (или *мультиплетном расщеплении*) уровня. Как мы знаем, J пробегает значения от $L+S$ до $|L-S|$; поэтому уровень с данными L и S расщепляется на $2S+1$ (если $L>S$) или $2L+1$ (если $L<S$) различных уровней. Каждый из этих уровней остается вырожденным по направлениям вектора $\mathbf{J}$; кратность этого вырождения равна $2J+1$. Легко проверить, что сумма чисел $2J+1$ со всеми возможными значениями J равна, как и должно было быть, $(2L+1)(2S+1)$.

Атомные уровни энергии (или, как говорят, *спектральные* термы атомов) принято обозначать символами, аналогичными тем, которые используются для обозначения состояний отдельных частиц с определенными значениями момента (§ 32). Именно, состояния с различными значениями полного орбитального момента L обозначаются большими буквами латинского алфавита со следующим соответствием:

$L=$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	...
	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	...

Слева вверху от символа указывается число $2S+1$, называемое *мультиплетностью* терма (надо, однако, помнить, что это число совпадает с числом компонент тонкой структуры уровня лишь при $L \geqslant S$)[1]. Справа внизу указывается значение

[1]) При $2S+1=1,2,3,\ldots$ говорят соответственно о синглетном, дублетном, триплетном уровнях.

полного момента J. Так, символы $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ обозначают уровни с $L = 1$, $S = 1/2$, $J = 1/2, 3/2$.

§ 67. Состояния электронов в атоме

Атом с более чем одним электроном представляет собой сложную систему взаимодействующих друг с другом электронов, движущихся в поле ядра. Для такой системы можно, строго говоря, рассматривать только состояния системы в целом. Тем не менее оказывается, что в атоме можно, с хорошей точностью, ввести понятие о состояниях каждого электрона в отдельности, как о стационарных состояниях движения электрона в некотором эффективном центрально-симметричном поле, созданном ядром вместе со всеми остальными электронами. Для различных электронов в атоме эти поля, вообще говоря, различны, причем определяться они должны одновременно все, поскольку каждое из них зависит от состояний всех остальных электронов. Такое поле называется *самосогласованным*.

Поскольку самосогласованное поле центрально-симметрично, то каждое состояние электрона характеризуется определенным значением его орбитального момента l. Состояния отдельного электрона при заданном l нумеруются (в порядке возрастания их энергии) с помощью *главного квантового числа* n, пробегающего значения $n = l + 1, l + 2, \ldots$; такой выбор порядка нумерации устанавливают в соответствии с тем, который принят для атома водорода. Но последовательность возрастания уровней энергии с различными l в сложных атомах, вообще говоря, отличается от имеющей место у атома водорода. В последнем энергия вообще не зависит от l, так что состояния с бóльшими n всегда обладают бóльшей энергией. В сложных же атомах уровень, например, с $n = 5$, $l = 0$ оказывается лежащим ниже уровня с $n = 4$, $l = 2$ (см. об этом подробнее в § 73).

Состояния отдельных электронов с различными n и l принято обозначать символом, состоящим из цифры, указывающей значение главного квантового числа, и буквы, указывающей значение l[1]). Так, $4d$ обозначает состояние с $n = 4$, $l = 2$. Полное описание состояния атома требует, наряду с указанием значений полных L, S, J, также и перечисления состояний всех электронов. Так, символ $1s\,2p\,^3P_0$ обозначает состояние атома гелия, в котором $L = 1$, $S = 1$, $J = 0$, а два электрона находятся

[1]) Употребительна также терминология, согласно которой об электронах с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, \ldots$ говорят как об электронах соответственно K-, L-, M-,... оболочек (см. § 74).

в состояниях $1s$ и $2p$. Если несколько электронов находится в состояниях с одинаковыми l и n, то это принято обозначать для краткости в виде показателя степени; так, $3p^2$ обозначает два электрона в состояниях $3p$. О распределении электронов в атоме по состояниям с различными l, n говорят, как об *электронной конфигурации*.

При заданных значениях n и l электрон может обладать различными значениями проекций орбитального момента (m) и спина (σ) на ось z. При заданном l число m пробегает $2l+1$ значений; число же σ ограничено всего двумя значениями $\pm 1/2$. Поэтому всего имеется $2(2l+1)$ различных состояний с одинаковыми n, l; такие состояния называют *эквивалентными*. В каждом из них может находиться, согласно принципу Паули, по одному электрону. Таким образом, в атоме может одновременно иметь одинаковые n, l не более $2(2l+1)$ электронов. О совокупности электронов, заполняющих все состояния с данными n, l говорят как о *замкнутой оболочке* данного типа.

Различие в энергии атомных уровней, обладающих различными L, S при одинаковой электронной конфигурации[1]), связано с электростатическим взаимодействием электронов. Обычно разности этих энергий сравнительно малы — в несколько раз меньше расстояний между уровнями с различными конфигурациями. По поводу взаимного расположения уровней с одинаковой конфигурацией, но различными L, S существует следующее эмпирически установленное *правило Хунда* (*F. Hund*, 1925):

Наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным при данной электронной конфигурации значением S и наибольшим (возможным при этом S) значением L[2]).

Покажем, каким образом можно найти возможные для данной электронной конфигурации атомные термы. Если электроны не эквивалентны, то определение возможных значений L, S производится непосредственно по правилу сложения моментов. Так, при конфигурации np, $n'p$ (с различными n, n') суммарный

[1]) От тонкой структуры каждого мультиплетного уровня мы здесь отвлекаемся.

[2]) Требование максимальности S может быть обосновано следующим образом. Рассмотрим, например, систему из двух электронов. Здесь может быть $S=0$ или $S=1$, причем спину 1 соответствует антисимметричная координатная волновая функция $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. При $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ такая функция обращается в нуль; другими словами, в состоянии с $S=1$ вероятность нахождения обоих электронов вблизи друг от друга мала. Это приводит к сравнительно меньшему их электростатическому отталкиванию, а потому и к меньшей энергии. Аналогично, для системы из нескольких электронов наибольшему спину соответствует «наиболее антисимметричная» координатная волновая функция.

момент L может иметь значения 2, 1, 0, а суммарный спин $S = 0, 1$; комбинируя их друг с другом, получим термы ${}^{1/3}S$, ${}^{1/3}P$, ${}^{1/3}D$.

Если же мы имеем дело с эквивалентными электронами, то появляются ограничения, налагаемые принципом Паули. Рассмотрим, например, конфигурацию из трех эквивалентных p-электронов. При $l = 1$ (p-состояние) проекция m орбитального момента может иметь значения $m = 1, 0, -1$, так что возможны шесть состояний со следующими парами чисел m, σ:

$$\begin{array}{llllll} \text{a)} & 1, 1/2, & \text{b)} & 0, 1/2 & \text{c)} & -1, 1/2 \\ \text{a}') & 1, -1/2 & \text{b}') & 0, -1/2 & \text{c}') & -1, -1/2. \end{array}$$

Три электрона можно расположить по одному в трех любых из этих состояний. В результате получим состояния атома со следующими значениями проекций $M_L = \sum m$, $M_S = \sum \sigma$ полного орбитального момента и спина:

$$\begin{array}{lll} \text{a} + \text{a}' + \text{b})\, 2,\ 1/2, & \text{a} + \text{a}' + \text{c})\, 1,\ 1/2, & \text{a} + \text{b} + \text{c})\, 0,\ 3/2, \\ & \text{a} + \text{b} + \text{b}')\, 1,\ 1/2, & \text{a} + \text{b} + \text{c}')\, 0,\ 1/2, \\ & & \text{a} + \text{b}' + \text{c})\, 0,\ 1/2, \\ & & \text{a}' + \text{b} + \text{c})\, 0,\ 1/2 \end{array}$$

(состояний с отрицательными значениями M_L, M_S можно не выписывать, так как они не дают ничего нового). Наличие состояния с $M_L = 2$, $M_S = 1/2$ показывает, что должен иметься терм ${}^2D$; этому терму должны соответствовать еще и по одному состоянию $(1, 1/2)$, $(0, 1/2)$. Далее, остается еще одно состояние с $(1, 1/2)$, так что должен иметься терм ${}^2P$; ему отвечает также и одно из состояний с $(0, 1/2)$. Наконец, остаются еще состояния $(0, 3/2)$ и $(0, 1/2)$, которые соответствуют терму ${}^4S$. Таким образом, для конфигурации из трех эквивалентных p-электронов возможны лишь по одному терму типов ${}^2D$, ${}^2P$, ${}^4S$.

В табл. 1 перечислены возможные термы для различных конфигураций из эквивалентных p- и d-электронов. Числа под символами термов указывают число термов данного типа, имеющихся для данной конфигурации, если это число превышает единицу. Для конфигурации из наибольшего возможного числа эквивалентных электронов (s^2, p^6, $d^{10}, \ldots$) терм есть всегда ${}^1S$. Обратим внимание на совпадение характера термов, отвечающих конфигурациям, из которых одна имеет столько электронов, сколько не хватает другой для заполнения оболочки. Это является очевидным результатом того, что отсутствие электрона в оболочке можно рассматривать как *дырку*, состояние которой определяется теми же квантовыми числами, что и состояние отсутствующего электрона.

При применении правила Хунда для определения нормального терма атома по известной электронной конфигурации надо рассматривать только незаполненную оболочку, поскольку моменты электронов в заполненных оболочках взаимно компенсируются. Пусть, например, вне замкнутых оболочек в атоме имеется четыре d-электрона. Магнитное квантовое число d-электрона может принимать пять значений: 0, ± 1, ± 2. Поэтому все четыре электрона могут иметь одинаковую проекцию спина $\sigma = 1/2$, так что максимальный возможный полный спин есть $S = 2$. После этого мы должны приписать электронам различные значения числа m, которые дали бы наибольшее значение $M_L = \sum m$; это $2, 1, 0, -1$, так что $M_L = 2$. Это значит, что и наибольшее возможное при $S = 2$ значение L равно 2 (терм ^5D).

Таблица 1

Всевозможные термы для конфигураций из эквивалентных электронов

p, p^5, p^2, p^4, p^3		^2P ^1SD ^3P ^2PD ^4S		
d, d^9		^2D		
d^2, d^8		^1SDG	^3PF	
d^3, d^7		^2PDFGH	^4PF	
d^4, d^6		$^1\overset{2}{S}DFGI$	^3PDFGH	^5D
d^5		$^2\overset{2}{S}\overset{2}{P}\underset{3}{D}\overset{2}{\underset{2}{F}}GHI$	$^4\overset{2}{P}D\overset{2}{F}G$	^6S

Задача

Найти орбитальные волновые функции возможных состояний системы трех эквивалентных p-электронов.

Решение. В состоянии ^4S проекции спинов σ всех электронов одинаковы, а потому значения m различны. Волновая функция дается определителем вида (61.5), составленным из функций ψ_0, ψ_1, ψ_{-1} (индекс указывает значение m).

Для терма ^2D рассмотрим состояние с наибольшим возможным значением $M_L = 2$. При этом две из проекций m должны быть равны 1, а одна 0. Пусть электроны 2, 3 имеют $\sigma = +1/2$, а электрон 1: $\sigma = -1/2$ (в соответствии с полным спином $S = 1/2$). Соответствующая орбитальная волновая функция, обладающая требуемым свойством симметрии, есть

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(1)[\psi_0(2)\psi_1(3) - \psi_0(3)\psi_1(2)]$$

(цифра в аргументе функции указывает номер электрона, к которому она относится).

Для терма ^2P рассматриваем состояние с $M_L = 1$ и теми же, что и выше, значениями проекций спина электронов. Это состояние можно осуществить

с двумя различными наборами значений m, так что орбитальная волновая функция дается линейной комбинацией

$$\psi = a\psi_{-111} + b\psi_{100},$$
$$\psi_{-111} = \psi_1(1)[\psi_{-1}(2)\psi_1(3) - \psi_{-1}(3)\psi_1(2)],$$
$$\psi_{100} = \psi_0(1)[\psi_1(2)\psi_0(3) - \psi_1(3)\psi_0(2)].$$

Для определения коэффициентов воспользуемся соотношением

$$\widehat{L}_+\psi = (\widehat{i}_+^{(1)} + \widehat{i}_+^{(2)} + \widehat{i}_+^{(3)})\psi = 0,$$

которому должна удовлетворять волновая функция с $M_L = L$ (см.(27.8)). С помошью матричных элементов (27.12) найдем, что

$$\widehat{i}_+\psi_1 = 0, \quad \widehat{i}_+\psi_{-1} = \sqrt{2}\psi_0, \quad \widehat{i}_+\psi_0 = \sqrt{2}\psi_1$$

и затем

$$\widehat{L}_+\psi = \sqrt{2}(a-b)\psi_{011} = 0.$$

Отсюда $a - b = 0$; учитывая также условие нормировки, имеем $a = b = 1/2$.

Волновые функции состояний с $M_L < L$ получаются из найденных нами функций воздействием на них оператора $\widehat{L}_-$.

§ 68. Водородоподобные уровни энергии

Единственным атомом, для которого уравнение Шредингера может быть решено точно, является простейший из всех атомов — атом водорода. Уровни энергии атома водорода, а также ионов He^+, Li^{++},..., содержащих всего по одному электрону, определяются формулой Бора (36.10):

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2(1+m/M)}\frac{1}{n^2}. \tag{68.1}$$

Здесь Ze — заряд ядра; M — масса ядра; m — электронная масса. Отметим, что зависимость от массы ядра очень слаба.

Формула (68.1) не учитывает никаких релятивистских эффектов. В этом приближении имеет место специфическое для атома водорода дополнительное (*случайное*) вырождение, о котором уже шла речь в § 36: при заданном главном квантовом числе n энергия не зависит от орбитального момента l.

У других атомов существуют состояния, по своим свойствам напоминающие водородные. Речь идет о сильно возбужденных состояниях, в которых один из электронов обладает большим главным квантовым числом и потому находится в основном на больших расстояниях от ядра. Движение такого электрона можно рассматривать, в некотором приближении, как движение в кулоновом поле *атомного остатка* с эффективным зарядом, равным единице. Получающиеся, таким образом, значения уровней энергии оказываются, однако, слишком неточными, и в них

надо ввести поправку, учитывающую отклонение поля на малых расстояниях от чисто кулонова. Характер этой поправки легко выяснить из следующих соображений.

Ввиду квазиклассичности состояний с большими квантовыми числами уровни энергии могут определяться из правил квантования Бора–Зоммерфельда (48.6). Отклонение поля от кулонова на малых (по сравнению с «радиусом орбиты») расстояниях от ядра можно учесть формально как изменение накладываемого на волновую функцию граничного условия при $r = 0$. Это приведет к изменению постоянной γ в условии квантования радиального движения. Поскольку в остальном это условие останется неизменным, мы можем заключить, что для уровней энергии получится выражение, отличающееся от водородного заменой радиального, или, что то же, главного квантового числа n на $n + \Delta_l$, где Δ_l — некоторая постоянная (так называемая *поправка Ридберга*):

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{(n+\Delta_l)^2}. \tag{68.2}$$

Поправка Ридберга не зависит (по самому своему определению) от n, но является, конечно, функцией азимутального квантового числа l возбужденного электрона (которые мы приписываем к Δ в виде индекса), а также от моментов L и S атома в целом. При заданных L и S Δ_l быстро убывает с увеличением l. Чем больше l, тем меньше времени электрон проводит вблизи ядра, а потому уровни энергии должны все больше приближаться к водородным [1]).

Задача

Найти асимптотическое выражение волновой функции водородоподобного s-состояния электрона на больших расстояниях от атомного остатка.

Решение. На больших расстояниях, где поле $U = -1/r$ (в атомных единицах), искомая функция $\psi(r)$ удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\psi'' + \frac{2}{r}\psi' - \varkappa^2\psi + \frac{2}{r}\psi = 0,$$

[1]) Для иллюстрации приведем эмпирические значения поправки Ридберга для сильно возбужденных состояний атома гелия. Полный спин атома гелия может иметь значения $S = 0, 1$, а полный орбитальный момент L совпадает в рассматриваемых состояниях с моментом l возбужденного электрона (второй электрон находится в состоянии $1s$). Поправки Ридберга равны: при $S = 0$

$$\Delta_0 = -0,140, \quad \Delta_1 = +0,012, \quad \Delta_2 = -0,0022,$$

а при $S = 1$

$$\Delta_0 = -0,296, \quad \Delta_1 = -0,068, \quad \Delta_2 = -0,0029.$$

где $\varkappa = \sqrt{2|E|}$. Ищем решение в виде $\psi = \text{const} \cdot r^{\nu} e^{-\varkappa r}$; пренебрегая в уравнении членами, убывающими быстрее, чем ψ/r, найдем

$$\psi = \text{const} \cdot r^{\frac{1}{\varkappa}-1} e^{-\varkappa r}.$$

§ 69. Самосогласованное поле

Уравнение Шредингера для атомов, содержащих более одного электрона, не может быть решено в аналитическом виде. В связи с этим приобретают значение приближенные методы вычисления энергий и волновых функций стационарных состояний атомов. Наиболее существенным из них является так называемый метод самосогласованного поля. Идея этого метода заключается в том, что каждый электрон в атоме рассматривается как движущийся в *самосогласованном поле*, создаваемом ядром вместе со всеми остальными электронами.

Рассмотрим в качестве примера атом гелия, причем ограничимся теми его термами, в которых оба электрона находятся в s-состояниях (с одинаковыми или различными n); тогда и состояния всего атома будут S-состояниями. Пусть $\psi_1(r_1)$ и $\psi_2(r_2)$ — волновые функции электронов; в s-состояниях они являются функциями только от расстояний r_1, r_2 электронов от ядер. Волновая функция $\psi(r_1, r_2)$ атома в целом изобразится симметризованным

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) + \psi_1(r_2)\psi_2(r_1) \tag{69.1}$$

или антисимметризованным

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_2)\psi_2(r_1) \tag{69.2}$$

произведением обеих функций в зависимости от того, имеем ли мы дело с состояниями с полным спином $S = 0$ или $S = 1$ [1]). Будем рассматривать второе из них; тогда функции ψ_1 и ψ_2 можно считать взаимно ортогональными [2]).

Поставим себе целью определить такую функцию вида (69.2), которая являлась бы наилучшим приближением к истинной волновой функции атома. Для этого естественно исходить

[1]) Состояние атома гелия с $S = 0$ принято называть состоянием *парагелия*, а состояние с $S = 1$ — состоянием *ортогелия*.

[2]) Волновые функции ψ_1, ψ_2, ... различных состояний электрона, получающиеся методом самосогласованного поля, вообще говоря, не ортогональны друг другу, поскольку они являются решениями не одного и того же, а различных уравнений. Однако в (69.2) можно, не изменяя функции ψ всего атома, заменить ψ_2 на $\psi_2' + \text{const} \cdot \psi_1$; подбирая соответствующим образом постоянную, всегда можно добиться того, чтобы ψ_1 и ψ_2' были взаимно ортогональны.

из вариационного принципа, допуская в нем конкурировать лишь функции вида (69.2) (излагаемый метод был предложен *В. А. Фоком*, 1930).

Как мы знаем, уравнение Шредингера может быть получено из вариационного принципа

$$\iint \psi^* \widehat{H} \psi \, dV_1 \, dV_2 = \min$$

при дополнительном условии

$$\iint |\psi|^2 \, dV_1 \, dV_2 = 1$$

(интегрирование производится по координатам обоих электронов в атоме гелия). Варьирование приводит к уравнению

$$\iint \delta\psi^* (\widehat{H} - E) \psi \, dV_1 \, dV_2 = 0, \tag{69.3}$$

откуда, при произвольной вариации волновой функции ψ, получается обычное уравнение Шредингера. В методе же самосогласованного поля в (69.3) подставляется выражение (69.2) для ψ и варьирование производится по функциям ψ_1 и ψ_2 в отдельности.

Другими словами, ищется экстремум интеграла по отношению к функциям ψ вида (69.2); в результате получается, конечно, неточное собственное значение энергии и неточная волновая функция, но лучшая из всех функций, которые могут быть представлены в таком виде.

Гамильтониан атома гелия имеет вид[1])

$$\widehat{H} = \widehat{H}_1 + \widehat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}}, \quad \widehat{H}_1 = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{2}{r_1} \tag{69.4}$$

(r_{12} — расстояние между электронами). Подставляя (69.2) в (69.3), производя варьирование и приравнивая нулю коэффициенты при $\delta\psi_1$ и $\delta\psi_2$ в подынтегральном выражении, получаем следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{2}\Delta + \frac{2}{r} + E - H_{22} - G_{22}(r)\right]\psi_1(r) + [H_{12} + G_{12}(r)]\psi_2(r) = 0, \\ \left[\frac{1}{2}\Delta + \frac{2}{r} + E - H_{11} - G_{11}(r)\right]\psi_2(r) + [H_{12} + G_{12}(r)]\psi_1(r) = 0, \end{aligned} \tag{69.5}$$

[1]) В этом параграфе и в задачах к нему пользуемся атомными единицами.

где

$$G_{ab}(r_1) = \int \frac{\psi_a(r_2)\psi_b(r_2)}{r_{12}}\, dV_2,$$
$$H_{ab} = \int \psi_a\Big(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{2}{r}\Big)\psi_b\, dV, \quad a, b = 1, 2. \tag{69.6}$$

Это и есть те окончательные уравнения, к которым приводит метод самосогласованного поля; их решение возможно, разумеется, лишь в численном виде [1]).

Аналогичным образом должен производиться вывод уравнений в более сложных случаях. Волновая функция атома, которая должна быть подставлена в интеграл вариационного принципа, составляется в виде линейной комбинации произведений волновых функций отдельных электронов. Эта комбинация должна быть выбрана так, чтобы, во-первых, ее перестановочная симметрия соответствовала полному спину S рассматриваемого состояния атома и, во-вторых, она должна соответствовать данному значению полного орбитального момента L атома [2]).

Пользуясь в вариационном принципе волновой функцией, обладающей должной перестановочной симметрией, мы тем самым производим учет обменного взаимодействия электронов в атоме. Более простые (но приводящие к менее точным результатам) уравнения получаются, если пренебречь обменным взаимодействием, а также и зависимостью энергии атома от L при данной электронной конфигурации (*D. R. Hartree*, 1928). Рассматривая снова, в качестве примера, атом гелия, мы можем тогда написать уравнения для волновых функций электронов непосредственно в виде обычных уравнений Шредингера

$$\Big[\frac{1}{2}\Delta_a + E_a - V_a(r_a)\Big]\psi_a(r_a) = 0, \quad a = 1, 2, \tag{69.7}$$

в которых V_a есть потенциальная энергия одного электрона, движущегося в поле ядра и в поле распределенного заряда второго электрона:

$$V_1(r_1) = -\frac{2}{r_1} + \int \frac{1}{r_{12}}\psi_2^2(r_2)\, dV_2 \tag{69.8}$$

[1]) Сравнение вычисленных методом самосогласованного поля уровней энергии легких атомов со спектроскопическими данными позволяет оценить точность метода примерно в 5% (а в некоторых случаях даже выше). Для сложных атомов, однако, ошибка может оказаться сравнимой с интервалами между соседними уровнями и в результате привести к неправильной последовательности уровней.

[2]) Изложение общих методов составления волновых функций системы электронов в центральном поле можно найти в указанной на с. 291 книге *И. Г. Каплана.*

(и аналогично для V_2). Для того чтобы найти энергию E всего атома, надо заметить, что в сумме $E_1 + E_2$ электростатическое взаимодействие обоих электронов друг с другом учитывается дважды, поскольку оно входит в потенциальную энергию как первого электрона, $V_1(r_1)$, так и второго, $V_2(r_2)$. Поэтому E получится из суммы $E_1 + E_2$ однократным вычитанием среднего значения этого взаимодействия, т. е.

$$E = E_1 + E_2 - \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_1^2(r_1)\psi_2^2(r_2)\, dV_1\, dV_2. \tag{69.9}$$

Для уточнения результатов, получаемых с помощью такого упрощенного метода, обменное взаимодействие и зависимость энергии от L могут быть учтены затем в качестве возмущения.

З а д а ч и

1. Определить приближенно энергию основного уровня атома гелия и гелиеподобных ионов (ядро с зарядом Z и два электрона), рассматривая взаимодействие между электронами как возмущение.

Р е ш е н и е. В основном состоянии иона оба электрона находятся в S-состояниях. Невозмущенное значение энергии равно удвоенному (два электрона) основному уровню водородоподобного иона:

$$E^{(0)} = 2(-Z^2/2) = -Z^2.$$

Поправка первого приближения дается средним значением энергии взаимодействия электронов, взятым по состоянию с волновой функцией

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) = \frac{Z^2}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)} \tag{1}$$

(произведение двух водородных функций с $l = 0$). Интеграл

$$E^{(1)} = \iint \psi^2 \frac{1}{r_{12}}\, dV_1\, dV_2$$

проще всего вычисляется как

$$E^{(1)} = 2 \int_0^\infty dV_2 \cdot \rho_2 \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} \rho_1\, dV_1, \quad dV_1 = 4\pi r_1^2 dr_1, \quad dV_2 = 4\pi r_2^2 dr_2$$

(энергия распределения зарядов $\rho_2 = |\psi_2|^2$ в поле сферически-симметричного распределения $\rho_1 = |\psi_1|^2$; подынтегральное выражение интеграла по dV_2 есть энергия заряда $\rho_2(r_2)$ в поле сферы $r_1 < r_2$; множитель 2 перед интегралом учитывает вклад от конфигураций, в которых $r_1 > r_2$). Таким образом, получим $E^{(1)} = 5Z/8$, окончательно,

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8} Z.$$

Для атома гелия это дает $-E = 11/4 = 2,75$ (фактическое же значение энергии основного состояния этого атома составляет $-E = 2{,}90$ ат. ед. $=$ $= 78{,}9$ эВ).

2. То же, с помощью вариационного принципа, аппроксимируя волновую функцию в виде произведения двух водородных функций с некоторым эффективным зарядом ядра.

Р е ш е н и е. Вычисляем интеграл

$$\iint \psi\hat{H}\psi\, dV_1\, dV_2, \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

с функцией ψ из выражения (1) предыдущей задачи, написав в ней $Z_{\text{эф}}$ вместо Z. Интеграл от $\dfrac{\psi^2}{r_{12}}$ вычисляется, как и в задаче 1; интеграл от $\psi\Delta_1\psi$ можно свести к интегралу от $\dfrac{\psi^2}{r_1}$, заметив, что в силу уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z_{\text{эф}}}{r_1}\right)\psi_1 = -\frac{1}{2}Z_{\text{эф}}^2\psi_1.$$

В результате получаем

$$\iint \psi\hat{H}\psi\, dV_1\, dV_2 = Z_{\text{эф}}^2 - 2ZZ_{\text{эф}} + \frac{5}{8}Z_{\text{эф}}.$$

Это выражение, как функция $Z_{\text{эф}}$, имеет минимум при $Z_{\text{эф}} = Z - \dfrac{5}{16}$. Соответствующее значение энергии

$$E = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2.$$

Для атома гелия это дает $-E = 2{,}85$.

Заметим, что волновая функция (1) с найденным значением $Z_{\text{эф}}$, является в действительности наилучшей не только из всех функций вида (1), но и из всех вообще функций, зависящих только от суммы $r_1 + r_2$.

§ 70. Уравнение Томаса–Ферми

Численные расчеты распределения заряда и поля в атоме методом самосогласованного поля чрезвычайно громоздки, в особенности для сложных атомов. Но как раз для сложных атомов существует другой приближенный метод, ценность которого заключается в его простоте; правда, он приводит к значительно менее точным результатам, чем метод самосогласованного поля.

В основе этого метода (*E. Fermi*, *L. Thomas*, 1927) лежит тот факт, что в сложных атомах с большим числом электронов большинство электронов обладает сравнительно большими главными квантовыми числами. В этих условиях применимо квазиклассическое приближение. Поэтому мы можем применить к состояниям отдельных электронов в атоме понятие о «клетках в фазовом пространстве» (§ 48).

Объем фазового пространства, соответствующий электронам, обладающим импульсом, меньшим чем p, и находящимся в элементе объема dV физического пространства, равен $\dfrac{4}{3}\pi p^3 dV$.

Этому объему соответствует $\frac{4\pi p^3 dV}{3(2\pi)^3}$ клеток[1]), т. е. возможных состояний, в которых может одновременно находиться не более

$$2\frac{4\pi p^3}{3(2\pi)^3}dV = \frac{p^3}{3\pi^2}dV$$

электронов (в каждой клетке по два электрона со взаимно противоположными спинами). В нормальном состоянии атома электроны, находящиеся в каждом элементе объема dV, должны заполнять (в фазовом пространстве) клетки, соответствующие импульсу от нуля до некоторого максимального значения p_0. Тогда кинетическая энергия электронов будет иметь в каждой точке по возможности меньшее значение. Если написать число электронов в объеме dV, как $n\,dV$ (где n — плотность числа электронов), то можно утверждать, что максимальное значение p_0 импульса электронов в каждой точке связано с n посредством соотношения

$$\frac{p_0^3}{3\pi^2} = n.$$

Максимальное же значение кинетической энергии электрона в месте, где электронная плотность есть n, равно, следовательно,

$$\frac{p_0^2}{2} = \frac{1}{2}(3\pi^2 n)^{2/3}. \tag{70.1}$$

Пусть, далее, $\varphi(r)$ — электростатический потенциал, который мы принимаем равным нулю на бесконечности. Полная энергия электрона есть $p^2/2 - \varphi$. Очевидно, что полная энергия каждого электрона должна быть отрицательной; в противном случае электрон уйдет на бесконечность. Обозначим максимальное значение полной энергии электрона в каждой точке через $-\varphi_0$, где φ_0 — положительная постоянная (если бы эта величина была не постоянной, то электроны переходили бы из точек с меньшим φ_0 в точки с бóльшим φ_0).

Таким образом, можно написать

$$\frac{p_0^2}{2} = \varphi - \varphi_0. \tag{70.2}$$

Приравнивая выражения (70.1) и (70.2), получим

$$n = [2(\varphi - \varphi_0)]^{3/2}\frac{1}{3\pi^2} \tag{70.3}$$

— соотношение, связывающее электронную плотность и потенциал в каждой точке атома.

[1]) В этом параграфе пользуемся атомными единицами.

При $\varphi = \varphi_0$ плотность n обращается в нуль; n должно быть, очевидно, положено равным нулю и во всей области, где $\varphi < \varphi_0$, и соотношение (70.2) привело бы к отрицательной максимальной кинетической энергии.

Таким образом, уравнением $\varphi = \varphi_0$ определяется граница атома. Но вне центрально-симметричного распределения зарядов с равным нулю полным зарядом поле отсутствует. Поэтому на границе нейтрального атома должно быть $\varphi = 0$. Отсюда следует, что для нейтрального атома постоянная φ_0 должна быть положена равной нулю. Напротив, для иона постоянная φ_0 отлична от нуля.

Ниже мы рассматриваем нейтральный атом и соответственно этому полагаем $\varphi_0 = 0$. Согласно электростатическому уравнению Пуассона имеем $\Delta\varphi = 4\pi n$; подставляя сюда (70.3), получаем основное *уравнение Томаса–Ферми*

$$\Delta\varphi = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\varphi^{3/2}. \tag{70.4}$$

Распределение поля в нормальном состоянии атома определяется центрально-симметричным решением этого уравнения, удовлетворяющим следующим граничным условиям: при $r \to 0$ поле должно переходить в кулоново поле ядра, т. е. $\varphi r \to Z$; при $r \to \infty$ $\varphi r \to 0$. Вводя вместо переменной r новую переменную x согласно определениям

$$r = xbZ^{-1/3}, \quad b = \frac{1}{2}\left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} = 0,885, \tag{70.5}$$

а вместо φ новую неизвестную функцию χ:

$$\varphi(r) = \frac{Z}{r}\chi\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right) = \frac{Z^{4/3}}{b}\frac{\chi(x)}{x}\ ^{1}), \tag{70.6}$$

получим уравнение

$$x^{1/2}\frac{d^2\chi}{dx^2} = \chi^{3/2} \tag{70.7}$$

с граничными условиями $\chi = 1$ при $x = 0$ и $\chi = 0$ при $x = \infty$. Это уравнение не содержит уже никаких параметров и определяет, таким образом, универсальную функцию $\chi(x)$. В табл. 2 приведена эта функция, полученная путем численного интегрирования уравнения (70.7).

[1]) В обычных единицах:

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r}\chi\left(\frac{rZ^{1/3}}{0{,}885}\frac{me^2}{\hbar^2}\right).$$

Функция $\chi(x)$ монотонно убывает, обращаясь в нуль лишь на бесконечности[1]). Другими словами, в модели Томаса–Ферми атом не имеет границы, а формально простирается до бесконечности. Значение производной $\chi'(x)$ при $x = 0$ равно $\chi'(0) = -1{,}59$. Поэтому при $x \to 0$ функция $\chi(x)$ имеет вид $\chi \approx 1 - 1{,}59x$ и соответственно потенциал $\varphi(r)$:

$$\varphi(r) \approx Z/r - 1{,}80 \cdot Z^{4/3}. \tag{70.8}$$

Таблица 2

Значения функции $\chi(x)$

x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$
0,00	1,000	1,4	0,333	6	0,0594
0,02	0,972	1,6	0,298	7	0,0461
0,04	0,947	1,8	0,268	8	0,0366
0,06	0,924	2,0	0,243	9	0,0296
0,08	0,902	2,2	0,221	10	0,0243
0,10	0,882	2,4	0,202	11	0,0202
0,2	0,793	2,6	0,185	12	0,0171
0,3	0,721	2,8	0,170	13	0,0145
0,4	0,660	3,0	0,157	14	0,0125
0,5	0,607	3,2	0,145	15	0,0108
0,6	0,561	3,4	0,134	20	0,0058
0,7	0,521	3,6	0,125	25	0,0035
0,8	0,485	3,8	0,116	30	0,0023
0,9	0,453	4,0	0,108	40	0,0011
1,0	0,424	4,5	0,0919	50	0,00063
1,2	0,374	5,0	0,0788	60	0,00039

Первый член есть потенциал поля ядра, а второй есть потенциал, создаваемый электронами в начале координат. Подставляя (70.6) в (70.3), найдем для электронной плотности выражение вида

$$n = Z^2 f\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right), \quad f(x) = \frac{32}{9\pi^3}\left(\frac{\chi}{x}\right)^{3/2}. \tag{70.9}$$

Мы видим, что в модели Томаса–Ферми распределение плотности заряда в различных атомах оказывается подобным, при-

[1]) Уравнение (70.7) имеет точное решение $\chi(x) = 144x^{-3}$, обращающееся на бесконечности в нуль, но не удовлетворяющее граничному условию при $x = 0$. Им можно было бы пользоваться в качестве асимптотического выражения функции $\chi(x)$ при больших x. Однако более или менее точные значения это выражение дает лишь при очень больших x, между тем как на больших расстояниях уравнение Томаса–Ферми вообще становится неприменимым (см. ниже).

чем роль характеристического параметра длины играет $Z^{-1/3}$ (в обычных единицах: $\hbar^2/(me^2Z^{1/3})$, т. е. деленный на $Z^{1/3}$ боровский радиус). Если измерять расстояния в атомных единицах, то, в частности, расстояния, на которых электронная плотность максимальна, будут одинаковыми для всех Z. Поэтому можно утверждать, что бóльшая часть электронов в атоме с номером Z находится на расстояниях от ядра порядка величины $Z^{-1/3}$. Расчет показывает, что половина полного электронного заряда атома находится внутри сферы радиуса $1{,}33\,Z^{-1/3}$.

Аналогичные рассуждения показывают, что средняя скорость электронов в атоме (рассматриваемая по порядку величины, как корень квадратный из энергии) порядка $Z^{2/3}$.

Уравнение Томаса–Ферми становится неприменимым как на слишком малых, так и на слишком больших расстояниях от ядра. Область его применимости при малых r ограничивается неравенством (49.12); при меньших расстояниях в кулоновом поле ядра становится непригодным квазиклассическое приближение. Полагая в (49.12) $\alpha = Z$, находим в качестве нижней границы расстояний величину $1/Z$. Квазиклассическое приближение становится непригодным в сложном атоме также и при больших r. Именно, легко видеть, что при $r \sim 1$ дебройлевская длина волны электрона становится порядка величины самого этого расстояния, так что условие квазиклассичности полностью нарушается. В этом можно убедиться оценкой членов в уравнениях (70.2), (70.4); впрочем, результат очевиден и заранее, без вычислений, поскольку уравнение (70.4) не содержит Z.

Таким образом, применимость уравнения Томаса–Ферми ограничена областью расстояний, больших по сравнению с $1/Z$ и малых по сравнению с 1. Однако в сложных атомах в этой области находится большая часть электронов.

Последнее обстоятельство означает, что «внешняя граница» атома в модели Томаса–Ферми находится при $r \sim 1$, т. е. размеры атомов не зависят от Z. Вместе с ними оказывается не зависящей от Z также и энергия внешних электронов, т. е. потенциал ионизации атома [1]).

С помощью метода Томаса–Ферми можно вычислить полную энергию ионизации E, т. е. энергию, необходимую для удаления всех электронов из нейтрального атома. Для этого надо

[1]) Эта модель не отражает, конечно, периодической зависимости размеров атомов и их потенциалов ионизации от Z, проявляющейся в периодической системе элементов. Кроме того, эмпирические данные обнаруживают также существование и незначительного систематического увеличения размеров атомов и уменьшения потенциалов ионизации при увеличении Z.

вычислить электростатическую энергию распределения Томаса–Ферми для зарядов в атоме; искомая полная энергия будет равна половине этой электростатической энергии, поскольку в системе частиц, взаимодействующих по закону Кулона, средняя кинетическая энергия равна (по теореме вириала — см. I, § 10) минус половине средней потенциальной энергии.

Зависимость E от Z можно определить заранее из простых соображений: электростатическая энергия Z электронов в поле ядра с зарядом Z, находящихся на среднем расстоянии $Z^{-1/3}$ от ядра, пропорциональна $Z \cdot Z/Z^{-1/3} = Z^{7/3}$. Численный расчет приводит к результату: $E = 20{,}8\, Z^{7/3}$ эВ.

Зависимость от Z оказывается в хорошем согласии с экспериментальными данными; эмпирическое же значение коэффициента ближе к 16.

Мы уже упоминали, что отличные от нуля положительные значения постоянной φ_0 соответствуют ионизованным атомам. Если определить функцию χ через $\varphi - \varphi_0 = Z\chi/r$, то для χ получим прежнее уравнение (70.7). Нас должны, однако, интересовать теперь решения, обращающиеся в нуль не на бесконечности, как для нейтрального атома, а при конечных значениях $x = x_0$; такие решения существуют для любого x_0. В точке $x = x_0$ плотность заряда обращается вместе с χ в нуль, а потенциал остается конечным.

Значение x_0 связано со степенью ионизации следующим образом. Полный заряд внутри сферы радиуса r, по теореме Гаусса, равен

$$-r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} = Z[\chi(x) - x\chi'(x)].$$

Полный заряд иона z получится, если положить здесь $x = x_0$: поскольку $\chi(x_0) = 0$, то

$$z = -Zx_0\chi'(x_0). \tag{70.10}$$

На рис. 23 жирной линией изображена кривая $\chi = \chi(x)$ для нейтрального атома, а под нею — две кривые для ионов с различными степенями ионизации. Графически z/Z изображается длиной отрезка, отсекаемого от оси ординат касательной к кривой в точке $x = x_0$.

Уравнение (70.7) имеет также решения, не обращающиеся нигде в нуль; на бесконечности эти решения расходятся. Их можно рассматривать как соответствующие отрицательным значениям постоянной φ_0. На том же рис. 23 изображены две такие кривые $\chi = \chi(x)$; они проходят над кривой для нейтрального атома. В точке $x = x_1$, в которой

$$\chi(x_1) - x_1\chi'(x_1) = 0, \tag{70.11}$$

полный заряд, заключенный внутри сферы $x < x_1$, обращается в нуль (графически эта точка есть, очевидно, та, в которой касательная к кривой проходит через начало координат). Оборвав кривую в этой точке, мы можем сказать, что она определяет $\chi(x)$ для нейтрального атома, на границе которого плотность заряда остается отличной от нуля. Физически это соответствует как бы «сжатому» атому, заключенному в некоторый заданный конечный объем [1]).

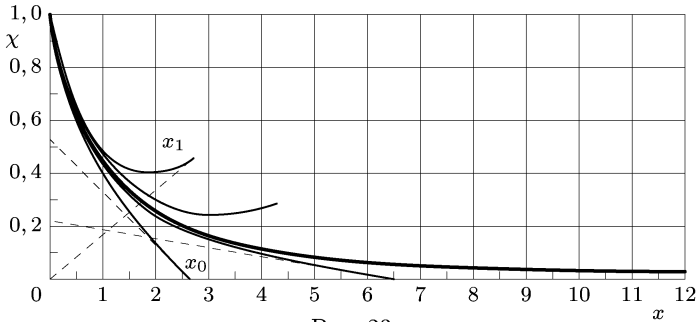


Рис. 23

Уравнение Томаса–Ферми не учитывает обменное взаимодействие между электронами. Связанные с ним эффекты — следующего порядка величины по $Z^{-2/3}$. Поэтому учет обменного взаимодействия в методе Томаса–Ферми требует одновременного учета всех эффектов этого порядка [2]).

З а д а ч а

Найти соотношение между энергией электростатического взаимодействия электронов друг с другом и энергией их взаимодействия с ядром в нейтральном атоме в модели Томаса–Ферми.

Р е ш е н и е. Потенциал φ_e поля, создаваемого электронами, получается вычитанием из общего потенциала φ потенциала поля ядра Z/r. Поэтому энергия взаимодействия между электронами

$$U_{ee} = -\frac{1}{2}\int \varphi_e n\, dV = \frac{Z}{2}\int \frac{n}{r}\, dV - \frac{1}{2}\int \varphi n\, cV =$$

$$= \frac{Z}{2}\int \frac{n}{r}\, dV - \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{4}\int n^{5/3}\, dV$$

[1]) Такое рассмотрение может быть полезным при изучении уравнения состояния вещества при больших степенях сжатия.

[2]) Это сделано *А. С. Компанейцем* и *Е. С. Павловским* (ЖЭТФ. 1956. Т. 31. С. 427) и *Д. А. Киржницем* (ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 115).

(мы выразили φ через n согласно (70.3)). С другой стороны, энергия взаимодействия электронов с ядром U_{en} и их кинетическая энергия T равны

$$U_{en} = -Z\int \frac{n}{r}\,dV, \quad T = 2\int\int_0^{p_0} \frac{p^2}{2}\frac{4\pi p^2\,dp\,dV}{(2\pi)^3} = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10}\int n^{5/3}\,dV.$$

Сравнивая эти выражения с предыдущим равенством, получим соотношение

$$U_{ee} = -\frac{1}{2}U_{en} - \frac{5}{6}T.$$

В то же время, согласно теореме вириала (см. I, § 10), для системы частиц, взаимодействующих по закону Кулона, имеем $2T = -U = -U_{en} - U_{ee}$.

В результате находим

$$U_{ee} = -\frac{1}{7}U_{en}.$$

§ 71. Волновые функции внешних электронов вблизи ядра

Мы видели (на основании модели Томаса–Ферми), что внешние электроны в сложных атомах (большие Z) находятся в основном на расстояниях $r \sim 1$ от ядра [1]). Ряд атомных свойств, однако, существенно зависит от электронной плотности вблизи ядра (мы встретимся с такими свойствами в § 72 и 120). Для определения порядка величины этой плотности проследим за изменением волновой функции электрона в атоме $\psi(r)$ при изменении r от больших ($r \sim 1$) расстояний к малым.

В области $r \sim 1$ поле ядра экранировано остальными электронами, так что потенциальная энергия $U(r) \sim 1/r \sim 1$. Энергия уровня электрона в этом поле $E \sim 1$. На расстояниях же порядка величины боровского радиуса в поле заряда $Z(r \sim 1/Z)$ поле ядра можно считать неэкранированным: $U = -Z/r$. В переходной области, $1/Z \ll r \ll 1$, потенциальная энергия $|U|$ уже велика по сравнению с энергией электрона E и выполняется условие

$$\frac{d}{dr}\frac{1}{p} \sim \frac{d}{dr}\frac{1}{\sqrt{|U|}} \ll 1$$

(p — импульс), так что движение электрона квазиклассично. Сферически-симметричная квазиклассическая волновая функция

$$|\psi(r)| \sim \frac{1}{r\sqrt{p}} \sim \frac{1}{r|U|^{1/4}} \quad \text{при} \quad \frac{1}{Z} \ll r \ll 1, \tag{71.1}$$

[1]) В этом параграфе пользуемся атомными единицами.

порядок величины коэффициента в ней (~ 1) определяется условием $\psi \sim 1$ «сшивания» с волновой функцией при $r \sim 1$.

Применяя выражение (71.1) по порядку величины при $r \sim 1/Z$ (подставив в него $U = -Z/r$), получим искомое значение волновой функции вблизи ядра [1])

$$\psi\left(\frac{1}{Z}\right) \sim \sqrt{Z}. \tag{71.2}$$

В соответствии с общими свойствами волновых функций в центральном поле (§ 32) при дальнейшем уменьшении расстояния $\psi(r)$ либо остается по порядку величины постоянной (для s-электрона), либо начинает убывать (при $l \neq 0$).

Вероятность нахождения электрона в области $r \lesssim 1/Z$:

$$w \sim |\psi|^2 r^3 \sim \frac{1}{Z^2}. \tag{71.3}$$

Разумеется, формулы (71.2), (71.3) определяют лишь систематический ход изменения величин с увеличением Z, без учета несистематических изменений при переходе от одного элемента к следующему.

§ 72. Тонкая структура атомных уровней

Последовательный вывод формул для релятивистских эффектов во взаимодействии электронов относится к другому тому этого курса (см. IV, § 33, 83). В настоящем же параграфе дается лишь общее описание этих эффектов в применении к изучению атомных термов.

Оказывается, что релятивистские члены в гамильтониане атома распадаются на две категории — одни из них линейны относительно операторов спинов электронов, а другие квадратичны по ним. Первые соответствуют как бы взаимодействию орбитального движения электронов с их спинами; его называют *спин–орбитальным взаимодействием*. Вторые же отвечают взаимодействию между спинами электронов (*взаимодействие спин–спин*). Оба вида взаимодействий одинакового порядка (второго) по v/c — отношению скорости электронов к скорости света. Фактически, однако, в тяжелых атомах взаимодействие спин–орбита значительно превышает взаимодействие

[1]) Для определения коэффициента в этой формуле (при известной волновой функции в области $r \sim 1$) надо было бы воспользоваться в области $r \lesssim 1/Z$ выражением (36.25).

спин–спин. Это связано с тем, что спин–орбитальное взаимодействие быстро растет с увеличением атомного номера, между тем как спин–спиновое в основном вообще не зависит от Z (см. ниже).

Оператор взаимодействия спин–орбита имеет вид

$$\widehat{V}_{sl} = \sum_a \widehat{\mathbf{A}}_a \widehat{\mathbf{s}}_a \tag{72.1}$$

(суммирование по всем электронам в атоме), где $\widehat{\mathbf{s}}_a$ — операторы спинов электронов, а $\widehat{\mathbf{A}}_a$ — некоторые «орбитальные» операторы, т. е. операторы, действующие на функции координат. В приближении самосогласованного поля операторы $\widehat{\mathbf{A}}_a$ оказываются пропорциональными операторам $\widehat{\mathbf{l}}_a$ орбитального момента электронов, и тогда можно написать $\widehat{V}_{sl}$ в виде

$$\widehat{V}_{sl} = \sum \alpha_a \widehat{\mathbf{l}}_a \widehat{\mathbf{s}}_a. \tag{72.2}$$

При этом коэффициенты суммы выражаются через потенциальную энергию $U(r)$ электрона в самосогласованном поле следующим образом:

$$\alpha_a = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2 r_a} \frac{dU(r_a)}{dr_a}. \tag{72.3}$$

Поскольку $|U(r)|$ убывает с отдалением от ядра, все $\alpha_a > 0$.

Рассматривая взаимодействие (72.2) как возмущение, мы должны, для вычисления энергии, усреднить его по невозмущенному состоянию. Основной вклад в эту энергию дает при этом область близких к ядру расстояний — расстояния порядка величины боровского радиуса ($\sim \hbar^2/Zme^2$) для ядра с зарядом Ze. В этой области поле ядра практически не экранировано и потенциальная энергия

$$|U(r)| \sim Z\frac{e^2}{r} \sim Z^2 \frac{me^4}{\hbar^2},$$

так что

$$\alpha \sim \frac{\hbar^2 U}{m^2c^2r^2} \sim Z^4 \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right) \frac{me^4}{\hbar^2}.$$

Среднее значение α получится отсюда умножением на вероятность w нахождения электрона вблизи ядра. Согласно (71.3) $w \sim Z^{-2}$, так что окончательно находим, что энергия спин–орбитального взаимодействия электрона

$$\overline{\alpha} \sim \left(\frac{Ze^2}{\hbar c}\right)^2 \frac{me^4}{\hbar^2},$$

т. е. отличается от основной энергии внешнего электрона в атоме ($\sim me^4/\hbar^2$) только множителем $(Ze^2/\hbar c)^2$. Этот множитель быстро растет с увеличением атомного номера и в тяжелых атомах оказывается порядка единицы.

Фактическое усреднение оператора возмущения (72.2) по невозмущенным состояниям электронной оболочки производится в два этапа. Прежде всего усредняем по электронному состоянию атома с заданными величинами L и S полных орбитального момента и спина атома, но не по их направлениям. После такого усреднения $\widehat{V}_{sl}$ остается еще оператором, который, однако, должен уже выражаться лишь через операторы величин, характеризующих атом в целом (а не отдельные электроны в нем). Таковыми являются операторы $\widehat{\mathbf{L}}$ и $\widehat{\mathbf{S}}$.

Обозначим оператор усредненного таким образом спин–орбитального взаимодействия через $\widehat{V}_{SL}$. Оператор, будучи линеен по $\widehat{\mathbf{S}}$, имеет вид

$$\widehat{V}_{SL} = A\widehat{\mathbf{S}}\widehat{\mathbf{L}}, \tag{72.4}$$

где A — постоянная, характерная для данного (нерасщепленного) терма, т. е. зависящая от S и L, но не от полного момента J атома [1]).

Для вычисления энергии расщепления вырожденного уровня надо теперь решить секулярное уравнение, составленное из матричных элементов оператора (72.4). В данном случае, однако, мы заранее знаем правильные функции нулевого приближения, в которых матрица V_{SL} диагональна. Это — волновые функции состояний с определенными значениями полного момента J. Усреднение по такому состоянию означает замену оператора $\widehat{\mathbf{S}}\widehat{\mathbf{L}}$ его собственным значением, равным, согласно (31.3),

$$\mathbf{LS} = \frac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)].$$

[1]) Для лучшего уяснения смысла описанной операции напомним, что усреднение означает вообще в квантовой механике взятие соответствующего диагонального матричного элемента. Частичное же усреднение состоит в составлении совокупности матричных элементов, диагональных лишь по некоторым из всех квантовых чисел, определяющих состояние системы. Так, в данном случае усреднение оператора (72.2) означает составление матрицы из элементов $\langle nM'_L M'_S|V_{sl}|nM_L M_S\rangle$ со всеми возможными M_L, M'_L и M_S, M'_S и диагональных по всем остальным квантовым числам (совокупность которых обозначена через n). Соответственно и операторы $\widehat{\mathbf{S}}$ и $\widehat{\mathbf{L}}$ надо понимать как матрицы $\langle M'_S|\mathbf{S}|M_S\rangle$ и $\langle M'_L|\mathbf{L}|M_L\rangle$, элементы которых даются формулами (27.13). Подобным приемом поэтапного усреднения нам придется еще неоднократно пользоваться в дальнейшем.

Поскольку у всех компонент мультиплета значения L и S одинаковы, а мы интересуемся лишь их относительным расположением, то можно написать энергию расщепления в виде

$$\frac{1}{2}AJ(J+1). \tag{72.5}$$

Интервалы между соседними компонентами (характеризуемыми числами J и $J-1$) равны, следовательно,

$$\Delta E_{J,J-1} = AJ. \tag{72.6}$$

Эта формула выражает так называемое *правило интервалов Ланде* (*A. Lande*, 1923).

Постоянная A может быть как положительной, так и отрицательной. При $A > 0$ наиболее низкой из компонент мультиплетного уровня является уровень с наименьшим возможным J, т. е. $J = |L-S|$; такие мультиплеты называют *нормальными*. Если же $A < 0$, то наиболее низким является уровень с $J = L+S$ (*обращенный* мультиплет).

Легко определить знак A для нормальных состояний атомов, если электронная конфигурация такова, что имеется всего одна не вполне заполненная оболочка. Если эта оболочка заполнена не более чем наполовину, то, согласно правилу Хунда (§ 67), все n электронов в ней имеют параллельные спины так, чтобы полный спин имел наибольшее возможное значение $S = n/2$. Подставив в (72.2) $\mathbf{s}_a = \mathbf{S}/n$ и вынеся α_a (одинаковое для всех электронов в одной оболочке) за знак суммы, получим

$$\widehat{V}_{SL} = \frac{\alpha}{2S}\widehat{\mathbf{S}}\widehat{\mathbf{L}},$$

т. е. $A = \alpha/2S > 0$. Если же оболочка заполнена более чем наполовину, то предварительно прибавим и вычтем из (72.2) такую же сумму, взятую по свободным вакансиям — дыркам в незаполненной оболочке. Поскольку для полностью заполненной оболочки было бы $V_{sl} = 0$, то в результате оператор $\widehat{V}_{sl}$ представится в виде суммы $\widehat{V}_{sl} = -\sum \alpha_a \widehat{\mathbf{l}}_a \widehat{\mathbf{s}}_a$, взятой только по дыркам, причем полные спин и орбитальный момент атома $\mathbf{S} = -\sum \mathbf{s}_a$, $\mathbf{L} = -\sum \mathbf{l}_a$. Тем же способом, что и выше, получим поэтому $A = -\alpha/2S$, т. е. $A < 0$.

Из сказанного вытекает простое правило, определяющее значение J в нормальном состоянии атома с одной не вполне заполненной оболочкой. Если в последней находится не более половины максимально возможного для нее числа электронов, то $J = |L-S|$. Если же оболочка заполнена более чем наполовину, то $J = L+S$.

Как уже упоминалось, взаимодействие спин–спин, в противоположность спин–орбитальному, в основном не зависит от Z.

Это очевидно уже из самой его природы, как непосредственного взаимодействия электронов друг с другом, не имеющего отношения к полю ядра.

Для усредненного оператора взаимодействия спин–спин должно получиться, аналогично формуле (72.4), выражение, квадратичное по $\widehat{\mathbf{S}}$. Квадратичными по $\widehat{\mathbf{S}}$ выражениями являются $\widehat{\mathbf{S}}^2$ и $(\widehat{\mathbf{L}}\widehat{\mathbf{S}})^2$. Из них первое имеет собственные значения, не зависящие от J, и потому не приводит к расщеплению терма. Поэтому его можно опустить и написать

$$\widehat{V}_{SS} = B(\widehat{\mathbf{S}}\widehat{\mathbf{L}})^2, \tag{72.7}$$

где B — постоянная. Собственные значения этого оператора содержат члены, не зависящие от J, члены, пропорциональные $J(J+1)$, и, наконец, член, пропорциональный $J^2(j+1)^2$. Из них первые не дают расщепления и потому не интересны, вторые же могут быть включены в выражение (72.5), что эквивалентно просто некоторому изменению постоянной A. Наконец, третьи дают в энергии терма выражение

$$\frac{B}{4}J^2(J+1)^2. \tag{72.8}$$

Изложенная в § 66, 67 схема построения атомных уровней основана на представлении, что орбитальные моменты электронов складываются в полный орбитальный момент L атома, а их спины — в полный спин S. Как уже указывалось, такое рассмотрение возможно лишь при условии малости релятивистских эффектов; точнее, интервалы тонкой структуры должны быть малы по сравнению с разностями уровней с различными L, S. Такое приближение называют *рассель-саундеровским* случаем (*H. Russel, F. Sounders*, 1925); говорят также об *LS-типе связи*.

Фактически, однако, область применимости этого приближения ограничена. По LS-типу построены уровни легких атомов, а по мере увеличения атомного номера релятивистские взаимодействия в атоме усиливаются и рассель-саундеровское приближение становится неприменимым[1]). Надо также отметить, что это приближение неприменимо, в частности, к сильно возбужденным уровням, в которых атом содержит один электрон в состоянии с большим n и потому находящийся в основном на

[1]) Хотя количественные формулы, описывающие этот тип связи, и становятся неприменимыми, но самый способ классификации уровней по этой схеме может иметь смысл и для более тяжелых атомов, в особенности для наиболее низких состояний (в том числе для нормального состояния).

больших расстояниях от ядра (§ 68). Электростатическое взаимодействие этого электрона с движением остальных сравнительно слабо; релятивистское же взаимодействие в «атомном остатке» не уменьшается.

В противоположном предельном случае релятивистское взаимодействие велико по сравнению с электростатическим (точнее, по сравнению с той частью последнего, с которой связана зависимость энергии от L и S). В этом случае нельзя говорить об орбитальном моменте и спине в отдельности, поскольку они не сохраняются. Отдельные электроны характеризуются своими полными моментами j, складывающимися в общий полный момент атома J. : О такой схеме построения атомных уровней говорят, как о *jj-типе связи.* Фактически в чистом виде этот тип связи не встречается; среди уровней очень тяжелых атомов наблюдаются различные промежуточные между LS- и jj-типами виды связи [1]) .

Своеобразный тип связи наблюдается в некоторых сильно возбужденных состояниях. Атомный остаток может находиться здесь в рассель-саундеровском состоянии, т. е. характеризоваться значениями L, S; связь же его с сильно возбужденным электроном происходит по jj-типу (это снова связано со слабостью электростатического взаимодействия для этого электрона).

Некоторыми специфическими особенностями обладает тонкая структура уровней энергии атома водорода; она будет вычислена в другом томе этого курса (см. IV, § 34). Здесь мы только укажем, что при данном главном квантовом числе n энергия зависит только от полного момента j электрона. Таким образом, вырождение уровней снимается не полностью; уровню с данными n и j соответствуют два состояния с орбитальными моментами $l = j \pm 1/2$ (если только j не имеет наибольшего возможного при данном n значения $j = n - 1/2$). Так, уровень с $n = 3$ расщепляется на три уровня, из которых одному соответствуют состояния $s_{1/2}$, $p_{1/2}$, другому — $p_{3/2}$, $d_{3/2}$ и третьему — $d_{5/2}$.

§ 73. Периодическая система элементов Менделеева

Выяснение природы установленной *Д. И. Менделеевым* (1869) периодичности изменения свойств, обнаруживаемой в ряду элементов, расположенных в порядке увеличения атомного номера, требует рассмотрения особенностей в последовательном заполнении электронной оболочки атомов (*N. Bohr*, 1922).

[1]) Подробнее о типах связи и о количественной стороне вопроса см. книгу: *Е. Кондон, Г. Шортли.* Теория атомных спектров. — М.: ИЛ, 1949.

При переходе от одного атома к следующему увеличивается на единицу заряд и к оболочке добавляется один электрон. На первый взгляд можно было бы ожидать, что энергии связи каждого из последовательно добавляемых электронов обнаружат монотонное изменение с увеличением атомного номера. В действительности, однако, это не так.

В нормальном состоянии атома водорода имеется всего один электрон в состоянии $1s$. В атоме следующего элемента — гелия — добавляется еще один электрон в том же состоянии $1s$. Энергия связи каждого из $1s$-электронов в атоме гелия, однако, значительно больше, чем энергия связи электрона в атоме водорода. Это обстоятельство является естественным следствием различия между полем, в котором находится электрон в атоме H, и полем, в которое попадает электрон, добавляемый к иону He^+: на больших расстояниях эти поля примерно совпадают, но вблизи ядра с зарядом $Z = 2$ поле иона He^+ сильнее, чем поле ядра атома водорода с $Z = 1$.

В атоме лития ($Z = 3$) третий электрон попадает в состояние $2s$, поскольку в состояниях $1s$ не может находиться одновременно более двух электронов. При заданном Z уровень $2s$ расположен выше уровня $1s$; по мере увеличения заряда ядра тот и другой понижаются. Однако при переходе от $Z = 2$ к $Z = 3$ первый эффект значительно преобладает над вторым, и потому энергия связи третьего электрона в атоме Li значительно меньше энергии связи электронов в атоме гелия. Далее, в атомах от Be ($Z = 4$) до Ne ($Z = 10$) последовательно добавляются сначала еще один $2s$-электрон, а затем шесть $2p$-электронов. Энергии связи прибавляемых в этом ряду электронов, ввиду увеличения заряда ядра, в общем растут. Следующий же добавляемый при переходе к атому Na ($Z = 11$) электрон попадает в состояние $3s$; эффект перехода в более высокую оболочку при этом преобладает над эффектом увеличения заряда ядра, и энергия связи снова сильно падает.

Такая картина заполнения электронных оболочек характерна для всей последовательности элементов. Все электронные состояния можно распределить по последовательно заполняющимся группам: по мере заполнения в ряду элементов каждой из них энергия связи в общем растет, но в момент начала заполнения состояний следующей группы энергия связи сильно падает.

На рис. 24 нанесены известные из спектроскопических данных ионизационные потенциалы элементов; они определяют энергии связи электронов, добавляемых при переходе от каждого элемента к следующему.

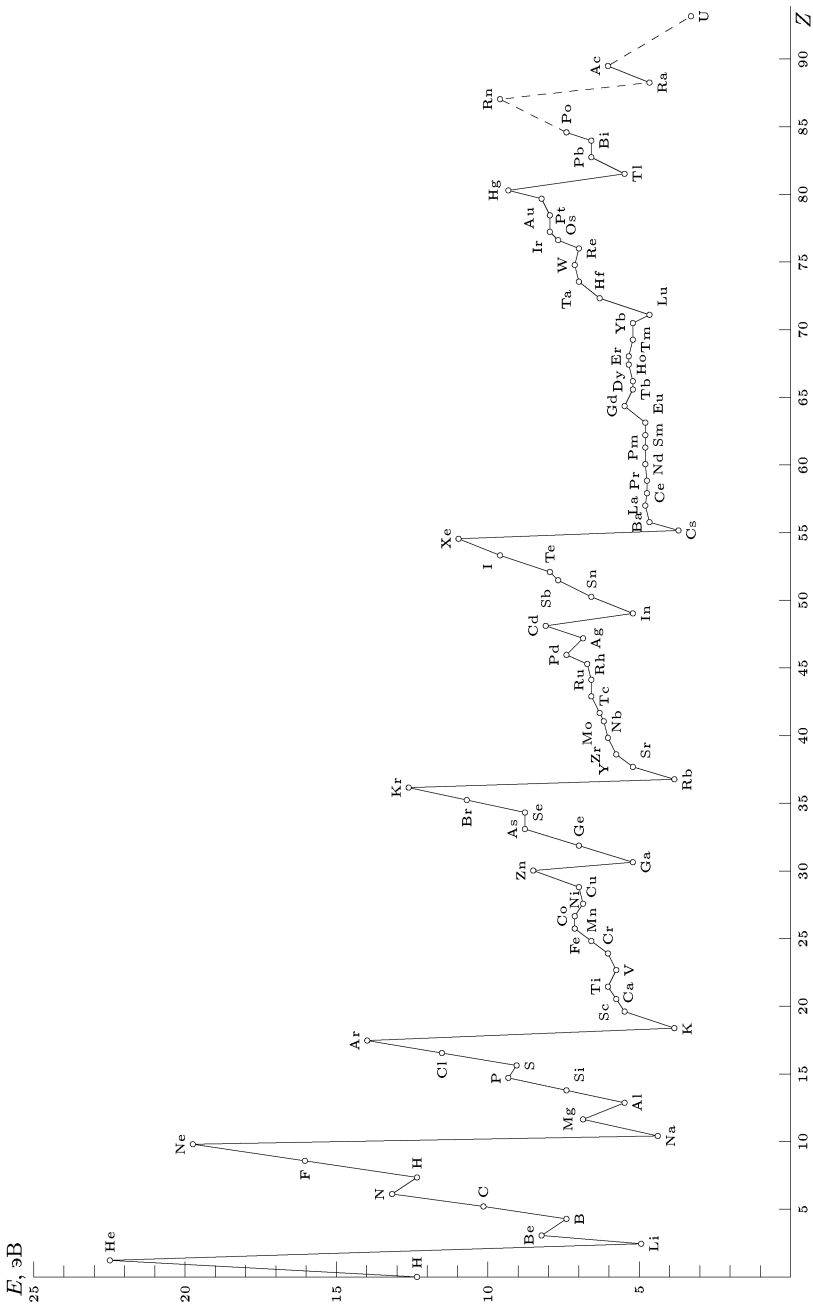

E, эВ
25
20
15
10
5
H
He
Li
Be
B
C
N
O
F
Ne
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
Ar
K
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Kr
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
I
Xe
Cs
Ba
La
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Po
Rn
Ra
Ac
U
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
Z

Рис. 24

Различные состояния распределяются на последовательно заполняющиеся группы следующим образом:

$$\begin{array}{lll} 1s \ldots\ldots\ldots\ldots & 2 & \text{электрона,} \\ 2s,\ 2p \ldots\ldots\ldots & 8 & \text{электронов,} \\ 3s,\ 3p \ldots\ldots\ldots & 8 & \text{электронов,} \\ 4s,\ 3d,\ 4p \ldots\ldots & 18 & \text{электронов,} \\ 5s,\ 4d,\ 5p \ldots\ldots & 18 & \text{электронов,} \\ 6s,\ 4f,\ 5d,\ 6p & 32 & \text{электрона,} \\ 7s,\ 6d,\ 5f \ldots & & \end{array} \qquad (73.1)$$

Первая группа заполняется в H и He; заполнение второй и третьей соответствует двум первым (малым) периодам периодической системы, содержащим по 8 элементов. Далее следуют два больших периода по 18 элементов и большой период, включающий редкоземельные элементы и содержащий всего 32 элемента. Последняя группа состояний не заполняется полностью в существующих в природе (и искусственных трансурановых) элементах.

Для понимания хода изменения свойств элементов при заполнении состояний каждой группы существенна следующая особенность d- и f-состояний, отличающая их от состояний s и p. Кривые эффективной потенциальной энергии центрально-симметричного поля (складывающегося из электростатического поля и центробежного поля) для электрона в тяжелом атоме после быстрого, почти вертикального, спадания вблизи начала координат имеют глубокий минимум, вслед за чем начинают подниматься, асимптотически приближаясь к нулю. Для s- и p-состояний эти кривые идут в своей возрастающей части очень близко друг к другу. Это значит, что в этих состояниях электрон находится примерно на одинаковых расстояниях от ядра. Кривые же для d- и, в особенности, для f-состояний проходят значительно левее; ограничиваемая ими классически доступная область заканчивается значительно ближе, чем в s- и p-состояниях при той же полной энергии электрона. Другими словами, в d- и f-состояниях электрон находится в основном значительно ближе к ядру, чем в s- и p-состояниях.

Ряд свойств атомов (в том числе химические свойства элементов — см. § 81) зависит главным образом от внешних областей электронных оболочек. В этой связи весьма существенна описанная особенность d- и f-состояний. Так, при заполнении состояний $4f$ (у редкоземельных элементов — см. ниже) добавляемые электроны располагаются значительно ближе к ядру, чем электроны в ранее заполнившихся состояниях. В результате

эти электроны почти не сказываются на химических свойствах, и все редкоземельные элементы оказываются химически очень сходными.

Элементы, содержащие заполненные d- и f-оболочки (или не содержащие их вовсе), называют элементами *главных групп*; элементы же, в которых как раз происходит заполнение этих состояний, называют элементами *промежуточных групп*. Элементы этих групп удобно рассматривать раздельно.

Начнем с элементов главных групп. Водород и гелий обладают нормальными состояниями:

$$ {}_1\mathrm{H}\colon\ 1s^2\,{}^2S_{1/2}, \quad {}_2\mathrm{He}\colon\ 1s^2\,{}^1S_0 $$

(индекс слева у химического символа обозначает везде атомный номер). Электронные конфигурации остальных элементов главных групп представлены в табл. 3.

Таблица 3

Электронные конфигурации элементов главных групп

	s	s^2	s^2p	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6	
$n=2$	${}_3$Li	${}_4$Be	${}_5$B	${}_6$C	${}_7$N	${}_8$O	${}_9$F	${}_{10}$Ne	$1s^2$
3	${}_{11}$Na	${}_{12}$Mg	${}_{13}$Al	${}_{14}$Si	${}_{15}$P	${}_{16}$S	${}_{17}$Cl	${}_{18}$Ar	$2s^22p^6$
4	${}_{19}$K	${}_{20}$Ca							$3s^23p^6$
4	${}_{29}$Cu	${}_{30}$Zn	${}_{31}$Ga	${}_{32}$Ge	${}_{33}$As	${}_{34}$Se	${}_{35}$Br	${}_{36}$Kr	$3d^{10}$
5	${}_{37}$Rb	${}_{38}$Sr							$4s^24p^6$
5	${}_{47}$Ag	${}_{48}$Cd	${}_{49}$In	${}_{50}$Sn	${}_{51}$Sb	${}_{52}$Te	${}_{53}$I	${}_{54}$Xe	$4d^{10}$
6	${}_{55}$Cs	${}_{56}$Ba							$5s^25p^6$
6	${}_{79}$Au	${}_{80}$Hg	${}_{81}$Tl	${}_{82}$Pb	${}_{83}$Bi	${}_{84}$Po	${}_{85}$At	${}_{86}$Rn	$4f^{14}5d^{10}$
7	${}_{87}$Fr	${}_{88}$Ra							$6s^26p^6$
	${}^2S_{1/2}$	${}^1S_0$	${}^2P_{1/2}$	${}^3P_0$	${}^4S_{3/2}$	${}^3P_2$	${}^2P_{3/2}$	${}^1S_0$	

В каждом атоме полностью заполнены оболочки, указанные в правом столбце таблицы в той же строчке, а также во всех более высоких. Электронная конфигурация в заполняющихся оболочках указана сверху, причем главное квантовое число электронов в этих состояниях указано цифрой, стоящей в левом столбце таблицы в той же строчке. Снизу указаны нормальные состояния атома в целом. Так, атом Al имеет электронную конфигурацию $1s^22s^22p^63s^23p\,{}^2P_{1/2}$.

Значения L и S в нормальном состоянии атома могут быть определены (при известной электронной конфигурации)с помо-

щью правила Хунда (§ 67), а значение J определяется правилом, указанным в § 72.

Атомы благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) занимают в таблице особое положение — в каждом из них заканчивается заполнение перечисленных в (73.1) групп состояний. Их электронные конфигурации обладают особой устойчивостью (потенциалы ионизации — наибольшие в соответствующих рядах). С этим связана и химическая инертность этих элементов.

Мы видим, что заполнение различных состояний происходит в ряду элементов главных групп очень закономерно — заполняются сначала s-, а затем p-состояния каждого главного квантового числа n. Также закономерны и электронные конфигурации ионов этих элементов (до тех пор, пока при ионизации не затрагиваются электроны d- и f-оболочек) — каждый ион имеет конфигурацию, соответствующую предыдущему атому. Так, ион Mg^+ имеет конфигурацию атома Na, ион Mg^{++} — конфигурацию Ne.

Далее, перейдем к элементам промежуточных групп. Заполнение оболочек $3d$, $4d$, $5d$ происходит в группах элементов, называемых соответственно *группами железа, палладия и платины.*

В табл. 4 приведены электронные конфигурации и термы атомов этих групп, известные из экспериментальных спектроскопических данных. Как видно из этих таблиц, заполнение d-оболочек происходит значительно менее закономерно, чем заполнение s-и p-оболочек в атомах элементов главных групп. Характерной чертой является здесь «соревнование» между s- и d-состояниями. Оно проявляется в том, что вместо закономерной последовательности конфигураций типа $d^p s^2$ с возрастающими p часто более выгодными оказываются конфигурации типа $d^{p+1}s$ или d^{p+2}. Так, в группе железа атом Cr имеет конфигурацию $3d^5 4s$, а не $3d^4 4s^2$; после Ni с восемью d-электронами следует сразу атом Cu с полностью заполненной d-оболочкой (и потому отнесенный нами к главным группам). Такое же отсутствие закономерности наблюдается и в отношении термов ионов — электронные конфигурации ионов обычно не совпадают с конфигурацией предыдущих атомов. Например, ион V^+ имеет конфигурацию $3d^4$ (а не $3d^2 4s^2$, как Ti), ион Fe^+ — конфигурацию $3d^2 4s$ (вместо конфигурации $3d^5 4s^2$ атома Mn). Отметим, что все ионы, встречающиеся в естественном виде в кристаллах и растворах, содержат в незаполненных оболочках только d- (но не s- и p-) электроны. Так, железо встречается в кристаллах или растворах только в виде ионов Fe^{++} и Fe^{+++}, с конфигурациями соответственно $3d^6$ и $3d^5$.

Таблица 4

Электронные конфигурации атомов элементов групп железа, палладия и платины

Группа железа

Оболочка Ar+	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni
	$3d4s^2$ $^2D_{3/2}$	$3d^24s^2$ $^3F_2$	$3d^34s^2$ $^4F_{3/2}$	$3d^54s$ $^7S_3$	$3d^54s^2$ $^6S_{5/2}$	$3d^64s^2$ $^5D_4$	$3d^74s^2$ $^4F_{9/2}$	$3d^84s^2$ $^3F_4$

Группа палладия

Оболочка Kr+	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Te	$_{44}$Ru	$_{45}$Rb	$_{46}$Rd
	$4d5s^2$ $^2D_{3/2}$	$4d^25s^2$ $^3F_2$	$4d^45s$ $^6D_{1/2}$	$4d^55s$ $^7S_3$	$4d^55s^2$ $^6S_{5/2}$	$4d^75s$ $^5F_5$	$4d^85s$ $^4F_{9/2}$	$4d^{10}$ $^1S_0$

Группа платины

Оболочка Xe+	$_{57}$La							
	$5d6s^2$ $^2D_{3/2}$							
Оболочка Xe + $4f^{14}$+	$_{71}$Lu	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$P
	$5d6s^2$ $^2D_{3/2}$	$5d^26s^2$ $^3F_2$	$5d^36s^2$ $^4F_{3/2}$	$5d^46s^2$ $^5D_0$	$5d^56s^2$ $^6S_{5/2}$	$5d^66s^2$ $^5D_4$	$5d^76s^2$ $^4F_{9/2}$	$5d^96s$ $^3D_3$

Аналогичное положение имеет место и при заполнении $4f$-оболочки, происходящем в ряду элементов, известных под названием *редкоземельных* (табл. 5)[1]. Заполнение $4f$-оболочки тоже происходит не вполне закономерным образом, характеризуясь соревнованием между $4f$-, $5d$- и $6s$-состояниями.

Последняя группа промежуточных элементов начинается с актиния. В ней происходит заполнение $6d$- и $5f$-оболочек, аналогичное заполнению в ряду редкоземельных элементов (табл. 6).

[1]) В курсах химии Lu обычно тоже причисляется к редкоземельным элементам. Это, однако, неправильно, так как в нем оболочка $4f$ уже заполнена; Lu должен быть отнесен к группе платины, что и сделано в табл. 4.

Таблица 5

Электронные конфигурации атомов редкоземельных элементов

Оболочка Xe+	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu
	$4f5d6s^2$ $^1G_4$	$4f^36s^2$ $^4I_{9/2}$	$4f^46s^2$ $^5I_4$	$4f^56s^2$ $^6H_{5/2}$	$4f^66s^2$ $^7F_0$	$4f^76s^2$ $^8S_{7/2}$
	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tu	$_{70}Yb$
	$4f^75d6s^2$ $^9D_2$	$4f^96s^2$ $^6H_{15/2}$	$4f^{10}6s^2$ $^5I_8$	$4f^{11}6s^2$ $^4I_{15/2}$	$4f^{12}6s^2$ $^3H_6$	$4f^{13}6s^2$ $^2F_{7/2}$	$4f^{14}6s^2$ $^1S_0$

Таблица 6

Электронные конфигурации атомов группы актинидов

Оболочка Rn+	$_{89}$Ac	$_{90}$Th	$_{91}$Pa	$_{92}$U	$_{93}$Np	$_{94}$Pu	$_{95}$Am	$_{96}$Cm
	$6d7s^2$ $^2D_{3/2}$	$6d^27s^2$ $^3F_2$	$5f^26d7s^2$ $^4K_{11/2}$	$5f^36d7s^2$ $^5L_6$	$5f^46d7s^2$ $^6L_{11/2}$	$5f^67s^2$ $^7F_0$	$5f^77s^2$ $^8S_{7/2}$	$5f^76d7s^2$ $^9D_2$

В заключение этого параграфа остановимся на одном интересном применении метода Томаса–Ферми. Мы видели, что электроны в p-оболочке появляются впервые в пятом элементе (B), d-электроны появляются при $Z = 21$ (Sc), а f-электроны — при $Z = 58$ (Ce). Эти значения Z могут быть предсказаны с помощью метода Томаса–Ферми следующим образом.

Электрон с орбитальным моментом l в сложном атоме движется, имея «эффективную потенциальную энергию», равную [1])

$$U_l(r) = -\varphi(r) + \frac{(l+1/2)^2}{2r^2}.$$

Первый член есть потенциальная энергия в электрическом поле, описываемом потенциалом Томаса–Ферми $\varphi(r)$. Второй же член есть центробежная энергия, в которой мы пишем $(l+1/2)^2$ вме-

[1]) Как и в § 70, используются атомные единицы.

сто $l(l+1)$ ввиду квазиклассичности движения. Поскольку полная энергия электрона в атоме отрицательна, то ясно, что если (для данных значений Z и l) $U_l(r) > 0$ при всех r, то в данном атоме вообще не может быть электронов с рассматриваемым значением момента l. Если рассматривать какое-либо определенное значение l и менять Z, то окажется, что при слишком малых Z действительно будет везде $U_l(r) > 0$. При увеличении Z наступает момент, когда кривая $U_l = U_l(r)$ касается оси абсцисс, а при бóльших Z имеется уже область, в которой $U_l(r) < 0$. Таким образом, момент появления в атоме электронов с данным l определяется условием касания кривой $U_l(r)$ оси абсцисс, т. е. уравнениями

$$U_l(r) = -\varphi + \frac{(l+1/2)^2}{2r^2} = 0, \quad U_l'(r) = -\varphi'(r) - \frac{(l+1/2)^2}{r^3} = 0.$$

Подставив сюда выражение (70.6) для потенциала, получим уравнения

$$\begin{aligned} Z^{2/3}\frac{\chi(x)}{x} &= \Big(\frac{4}{3\pi}\Big)^{2/3}\frac{(l+1/2)^2}{x^2}, \\ Z^{2/3}\frac{x\chi'(x)-\chi(x)}{x} &= -2\Big(\frac{4}{3\pi}\Big)^{2/3}\frac{(l+1/2)^2}{x^2}. \end{aligned} \tag{73.2}$$

Разделив второе из этих уравнений почленно на первое, найдем для x уравнение

$$\frac{\chi'(x)}{\chi(x)} = -\frac{1}{x},$$

после чего по первому из уравнений (73.2) вычисляем Z. Численный расчет дает

$$Z = 0{,}155(2l+1)^3.$$

Эта формула определяет значения Z, при которых в атоме впервые появляются электроны с данным l (с погрешностью около 10 %). Совсем точные значения получаются, если вместо коэффициента 0,155 выбрать 0,17:

$$Z = 0{,}17(2l+1)^3. \tag{73.3}$$

Для $l = 1, 2, 3$ эта формула дает, после округления до ближайших целых чисел, как раз правильные значения 5, 21, 58. Для $l = 4$ формула (73.3) дает $Z = 124$; это значит, что g-электроны должны были бы впервые появиться лишь в 124-м элементе.

§ 74. Рентгеновские термы

Энергия связи внутренних электронов в атоме настолько велика, что если такой электрон переходит во внешнюю незаполненную оболочку (или вообще удаляется из атома), то возбужденный атом (или ион) оказывается механически неустойчивым по отношению к ионизации, сопровождающейся перестройкой электронной оболочки и образованием устойчивого иона. Однако, ввиду сравнительной слабости электронных взаимодействий в атоме, вероятность такого перехода все же сравнительно мала, так что продолжительность жизни τ возбужденного состояния велика. Поэтому «ширина» уровня $\hbar/\tau$ (см. § 44) оказывается достаточно малой для того, чтобы имело смысл рассматривать энергии атома с возбужденным внутренним электроном как дискретные уровни энергии «квазистационарных» состояний атома. Эти уровни называются *рентгеновскими термами* [1]).

Рентгеновские термы классифицируются прежде всего указанием оболочки, из которой удален электрон, или, как говорят, в которой образовалась дырка. Куда именно при этом попал электрон — почти не отражается на энергии атома и поэтому несущественно.

Полный момент совокупности электронов, заполняющих некоторую оболочку, равен нулю. После удаления из нее одного электрона оболочка приобретет некоторый момент j. Для оболочки (n, l) момент j может принимать значения $l \pm 1/2$. Таким образом, мы получим уровни, которые можно было бы обозначать через $1s_{1/2}, 2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, \ldots$, где значение j приписывается в виде индекса к символу, указывающему местонахождение дырки. Общеприняты, однако, специальные символы со следующим соответствием:

$$\begin{array}{cccccccccc} 1s_{1/2}, & 2s_{1/2}, & 2p_{1/2}, & 2p_{3/2}, & 3s_{1/2}, & 3p_{1/2}, & 3p_{3/2}, & 3d_{3/2}, & 3d_{5/2}, & \ldots \\ K & L_{\mathrm{I}} & L_{\mathrm{II}} & L_{\mathrm{III}} & M_{\mathrm{I}} & M_{\mathrm{II}} & M_{\mathrm{III}} & M_{\mathrm{IV}} & M_{\mathrm{V}} & \ldots \end{array}$$

Уровни с $n = 4, 5, 6$ обозначаются аналогичным образом буквами N, O, P.

Уровни с одинаковыми n (обозначаемые одинаковой большой буквой) расположены близко друг от друга и далеко от уровней с другими n. Причина этого заключается в том, что, благодаря относительной близости внутренних электронов к ядру, поле, в котором они находятся, является почти не экранированным полем ядра. В связи с этим их состояния водородоподобны и

[1]) Название связано с тем, что переходы между этими уровнями приводят к испусканию атомом рентгеновских лучей.

их энергия, в первом приближении, равна $-Z^2/2n^2$ (в атомных единицах), т. е. зависит только от n.

Учет релятивистских эффектов приводит к отделению друг от друга термов с различными j (ср. сказанное в § 72 о тонкой структуре водородных уровней), как, например, $L_{\rm I}$ и $L_{\rm II}$ от $L_{\rm III}$; $M_{\rm I}$ и $M_{\rm II}$ от $M_{\rm III}$ и $M_{\rm IV}$. Такие пары уровней называют *релятивистскими* дублетами.

Разделение же термов с различными l при одинаковом j (например $L_{\rm I}$ от $L_{\rm II}$, $M_{\rm I}$ от $M_{\rm II}$) связано с отклонением поля, в котором находятся внутренние электроны, от кулонова поля ядра, т. е. с учетом взаимодействия электрона с другими электронами. Такие дублеты называют *экранировочными*. Главный поправочный член к «водородоподобной» энергии электрона возникает от потенциала, создаваемого остальными электронами в области вблизи ядра; он пропорционален ($Z^{4/3}$ (см. (70.8)). Однако поскольку эта поправка не зависит ни от n, ни от l, она не отражается на интервалах между уровнями. Поэтому главные поправочные члены в разностях уровней связаны с взаимодействием одного электрона с ближайшими к нему электронами. Поскольку расстояния между внутренними электронами $r \sim 1/Z$ (боровский радиус в поле заряда Z), энергия указанного взаимодействия $\sim 1/r \sim Z$. С учетом этой поправки энергию рентгеновского терма можно написать, с той же точностью, в виде $-(Z-\delta)^2/2n^2$, где $\delta = \delta(n,l)$ — малая (по сравнению с Z) величина, которую можно рассматривать как меру экранировки заряда ядра.

Наряду с рентгеновскими термами с одной дыркой в электронных оболочках могут существовать также и термы с двумя и тремя дырками. Поскольку у внутренних электронов взаимодействие спин–орбита является сильным, то связь дырок друг с другом осуществляется по типу jj-связи.

Ширина рентгеновского терма определяется суммарной вероятностью всех возможных процессов перестройки электронной оболочки атома с заполнением данной дырки. В тяжелых атомах основную роль играют при этом переходы дырки из данной оболочки в более высокую (т. е. обратные переходы электронов), сопровождающиеся испусканием рентгеновского кванта. Вероятности этих «радиационных» переходов, а с ними и соответствующая часть ширины уровня, очень быстро — как Z^4 — растут с увеличением атомного номера, но падают (при заданном Z) в последовательности от более к менее глубоким уровням.

Для более легких атомов (и для более высоких уровней) существенную, или даже преобладающую, роль играют

безызлучательные переходы, в которых энергия, освобождающаяся при заполнении дырки более высоким электроном, используется для вырывания из атома другого внутреннего электрона (так называемый *эффект Оже*); в результате такого процесса атом остается в состоянии с двумя дырками. Вероятности этих процессов и соответствующий им вклад в ширину уровня, в первом приближении (по $1/Z$), не зависят от атомного номера (см. задачу)[1]).

З а д а ч а

Найти предельный закон зависимости оже-ширины рентгеновских термов от атомного номера при достаточно больших значениях последнего.

Р е ш е н и е. Вероятность оже-перехода пропорциональна квадрату матричного элемента вида

$$M = \iint \psi_1'^* \psi_2'^* V \psi_1 \psi_2 \, dV_1 \, dV_2,$$

где ψ_1, ψ_2 и ψ_1', ψ_2' — начальные и конечные волновые функции двух участвующих в переходе электронов, а $V = e^2/r_{12}$ — энергия их взаимодействия. При достаточно больших Z можно считать волновые функции внутренних электронов водородоподобными и пренебречь экранировкой поля ядра другими электронами (водородоподобной является также и волновая функция ионизационного электрона в существенной для интеграла M области в глубине атома). Если производить вычисления, выражая все величины в кулоновых единицах (с постоянной $\alpha = Ze^2$, см. § 36), то единственной зависящей от Z величиной в интеграле M будет $V = 1/Zr_{12}$, так что $M \sim 1/Z$. Вероятность перехода, а с нею и оже-ширина уровня ΔE будет пропорциональна Z^{-2}. Возвращаясь к обычным единицам (кулонова единица энергии есть $Z^2me^4/\hbar^2$), найдем, что ΔE не зависит от Z.

§ 75. Мультипольные моменты

В классической теории электрические свойства системы характеризуются ее мультипольными моментами различных порядков, выражающимися через заряды и координаты частиц. В квантовой теории определения этих величин сохраняют тот же вид, но должны рассматриваться как операторные.

Первым из мультипольных моментов является *дипольный момент*, определяемый как вектор

$$\mathbf{d} = \sum e\mathbf{r}$$

(суммирование производится по всем частицам в системе; индекс, нумерующий частицы, для краткости опускаем). Матрица

[1]) Для примера укажем, что оже-ширина K-уровня составляет около 1 эВ, а для более высоких уровней она достигает значений около 10 эВ.

этого оператора — как и всякого полярного вектора (см. § 30) — имеет отличные от нуля элементы только для переходов между состояниями различной четности. Поэтому, во всяком случае, равны нулю все диагональные элементы. Другими словами, равны нулю средние значения дипольного момента любой системы частиц (например, атома) в стационарных состояниях [1]).

То же самое относится, очевидно, вообще ко всем 2^l-польным моментам с нечетными значениями l. Компоненты такого момента представляют собой полиномы нечетной (l-й) степени по координатам, меняющие — как и компоненты полярного вектора — знак при инверсии координат; поэтому и для них справедливо то же самое правило отбора по четности.

Квадрупольный момент системы определяется как симметричный тензор

$$Q_{ik} = \sum e(3x_i x_k - \delta_{ik}\mathbf{r}^2) \tag{75.1}$$

с равной нулю суммой диагональных членов. Определение значений этих величин в том или ином состоянии системы (скажем, атома) требует усреднения оператора (75.1) по соответствующей волновой функции. Это усреднение целесообразно производить в два этапа (ср. § 72).

Обозначим через $\widehat{Q}_{ik}$ оператор квадрупольного момента, усредненный по электронным состояниям с заданным значением полного момента J (но не его проекции M_J).

Усредненный таким образом оператор может выражаться лишь через операторы величин, характеризующих состояние атома в целом. Единственным таким вектором является «вектор» $\widehat{\mathbf{J}}$. Поэтому оператор $\widehat{Q}_{ik}$ должен иметь вид

$$\widehat{Q}_{ik} = \frac{3Q}{2J(2J-1)}\left(\widehat{J}_i\widehat{J}_k + \widehat{J}_k\widehat{J}_i - \frac{2}{3}\widehat{\mathbf{J}}^2\delta_{ik}\right), \tag{75.2}$$

где выражение в скобках составлено так, чтобы быть симметричным по индексам i, k и давать нуль при упрощении по этой паре индексов (о смысле коэффициента Q см. ниже). Операто-

[1]) Во избежание недоразумений подчеркнем, что речь идет о замкнутой системе частиц, или о системе частиц в центрально-симметричном внешнем электрическом поле. Так, если рассматривать ядра как «закрепленные», то сделанное общее утверждение справедливо для электронной системы атома, но не молекулы.

Предполагается также, что нет никакого дополнительного («случайного») вырождения уровня энергии, помимо вырождения по направлениям полного момента. В противном случае можно составить такие волновые функции стационарных состояний, которые не обладали бы определенной четностью, и соответствующие им диагональные элементы дипольного момента не должны обращаться в нуль.

ры $\widehat{J}_i$ надо понимать здесь как известные нам (§ 27, 54) матрицы по отношению к состояниям с различными значениями M_J; оператор $\widehat{\mathbf{J}}^2$ можно, конечно, заменить просто его собственным значением $J(J+1)$.

Поскольку три компоненты момента $\mathbf{J}$ не могут одновременно иметь определенные значения, то то же самое относится и к компонентам тензора Q_{ik}. Для компоненты Q_{zz} имеем

$$\widehat{Q}_{zz} = \frac{3Q}{J(2J-1)}\left(\widehat{J}_z^2 - \frac{1}{3}\widehat{\mathbf{J}}^2\right).$$

В состоянии с заданными значениями $\mathbf{J}^2 = J(J+1)$ и $J_z = M_J$ имеет определенное значение также и Q_{zz}:

$$Q_{zz} = \frac{3Q}{J(2J-1)}\left[M_J^2 - \frac{1}{3}J(J+1)\right]. \tag{75.3}$$

При $M_J = J$ (момент направлен «целиком» по оси z) имеем $Q_{zz} = Q$; эту величину и называют обычно просто квадрупольным моментом.

При $J = 0$ все элементы матриц момента равны нулю, так что исчезают и операторы (75.2). Они тождественно обращаются в нуль также и при $J = 1/2$. В этом легко убедиться, непосредственно перемножая матрицы Паули (55.7), представляющие собой матрицы компонент всякого момента, равного $1/2$.

Это обстоятельство не случайно, а является частным случаем общего правила: тензор 2^l-польного момента (с четным l) отличен от нуля только для состояний системы с полным моментом импульса

$$J \geqslant l/2. \tag{75.4}$$

Тензор 2^l-польного момента есть неприводимый тензор ранга l (см. II, § 41), и условие (75.4) является следствием общих правил отбора по моменту для матричных элементов таких тензоров — условие, при котором могут быть отличны от нуля диагональные матричные элементы (§ 107). Как уже было отмечено выше, правило отбора по четности требует при этом, чтобы l было четным числом.

Следует также учесть, что электрические мультипольные моменты являются чисто «орбитальными» величинами (их операторы не содержат операторов спина). Поэтому если спин–орбитальным взаимодействием можно пренебречь, так что L и S сохраняются по отдельности, матричные элементы мультипольных моментов подчиняются правилам отбора не только по квантовому числу J, но и по L.

З а д а ч и

1. Найти связь между операторами квадрупольного момента атома в состояниях, отвечающих различным компонентам тонкой структуры уровня (т. е. состояниям с различными значениями J при заданных значениях L и S).

Р е ш е н и е. В состояниях с заданными значениями L и S оператор квадрупольного момента, как чисто орбитальной величины, зависит лишь от оператора $\widehat{\mathbf{L}}$ и потому выражается такой же формулой (75.2) с заменой $\widehat{\mathbf{J}}$ на $\widehat{\mathbf{L}}$ (и с другой постоянной Q). Оператор (75.2) получится из него путем дополнительного усреднения по состоянию с данным значением J:

$$\widehat{Q}_{ik} = \frac{3Q_J}{2J(J-1)}\left[\widehat{J}_i\widehat{J}_k + \widehat{J}_k\widehat{J}_i - \frac{2}{3}J(J+1)\delta_{ik}\right] = \\ = \frac{3Q_L}{2L(L-1)}\left[\overline{\widehat{L}_i\widehat{L}_k} + \overline{\widehat{L}_k\widehat{L}_i} - \frac{2}{3}L(L+1)\delta_{ik}\right]. \quad (1)$$

Требуется найти связь между коэффициентами Q_J и Q_L. Для этого умножим равенство (1) слева на J и справа на $\widehat{J}_k$ (с суммированием по i и k) и перейдем к собственным значениям диагональных операторов. При этом

$$\widehat{J}_i\widehat{L}_i\widehat{L}_k\widehat{J}_k = (\widehat{\mathbf{J}}\widehat{\mathbf{L}})^2,$$

где, согласно формуле (31.4),

$$2\mathbf{JL} = J(J+1) + L(L+1) - S(S+1).$$

Произведение же $\widehat{J}_i\widehat{L}_k\widehat{L}_i\widehat{J}_k$ преобразуется с помощью формул

$$\{\widehat{L}_i, \widehat{L}_k\} = ie_{ikl}\widehat{L}_l, \quad \{\widehat{J}_i\widehat{L}_l\} = ie_{ilm}\widehat{L}_m,$$

подобно тому как это было сделано в задаче к § 29, и дает

$$\widehat{J}_i\widehat{L}_k\widehat{L}_i\widehat{J}_k = (\mathbf{JL})^2 - (\mathbf{JL}).$$

Аналогичным образом

$$\widehat{J}_i\widehat{J}_i\widehat{J}_k\widehat{J}_k = (\mathbf{J}^2)^2, \quad \widehat{J}_i\widehat{J}_k\widehat{J}_i\widehat{J}_k = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2-1).$$

В результате получим из (1) следующее соотношение:

$$Q_J = Q_L\frac{3(\mathbf{JL})(2\mathbf{JL}-1) - 2J(J+1)L(L+1)}{(J+1)(2J+3)L(2L-1)}. \quad (2)$$

В частности, для $S = 1/2$ эта формула дает

$$Q_J = Q_L \quad \text{при } J = L + \frac{1}{2}, \\ Q_J = Q_L\frac{(L-1)(2L+3)}{L(2L+1)} \quad \text{при } J = L - \frac{1}{2}. \quad (3)$$

2. Выразить квадрупольный момент электрона (заряд — $|e|$) с орбитальным моментом l через средний квадрат его расстояния до центра.

Р е ш е н и е. Мы должны усреднить выражение

$$Q_{zz} = -|e|r^2(3\cos^2\theta - 1) = -|e|r^2(3n_z^2 - 1)$$

по состоянию с данным моментом l и проекцией момента $m = l$. Среднее значение углового множителя непосредственно определяется по полученной в задаче к § 29 формуле (в которой надо заменить $\widehat{l}_z$ на l), и в результате найдем

$$Q_l = |e|\overline{r^2}\frac{2l}{2l+3}. \tag{1}$$

Знак этой величины противоположен знаку заряда электрона, как и должно было быть: частица, движущаяся с моментом, направленным вдоль оси z, находится в основном вблизи плоскости $z = 0$ и потому $\overline{\cos^2\theta} < 1/3$.

Для электрона с заданным значением $j = l \pm 1/2$ переход с помощью формул (3) дает

$$Q_j = |e|\overline{r^2}\frac{2j-1}{2j+2}. \tag{2}$$

3. Определить квадрупольный момент атома (в основном состоянии), в котором все ν электронов сверх заполненных оболочек находятся в эквивалентных состояниях с орбитальным моментом l.

Р е ш е н и е. Поскольку суммарный квадрупольный момент заполненных оболочек равен нулю, оператор квадрупольного момента атома есть сумма

$$\widehat{Q}_{ik} = \frac{3|e|\overline{r^2}}{(2l-1)(2l+3)}\sum\left[\widehat{l}_i\widehat{l}_k + \widehat{l}_k\widehat{l}_i - \frac{2}{3}l(l+1)\delta_{ik}\right],$$

взятая по ν внешним электронам (здесь использована формула (4)).

Предположим сначала, что $\nu \leqslant 2l+1$, т. е. заполнена половина или менее мест в оболочке. Тогда по правилу Хунда (§ 67) спины всех ν электронов параллельны (так что $S = \nu/2$). Это значит, что спиновая волновая функция атома симметрична, а потому координатная волновая функция антисимметрична по этим электронам. Следовательно, все электроны должны иметь различные значения m, так что наибольшее возможное значение M_L (и совпадающее с ним L) равно

$$L = (M_L)_{\max} = \sum_{m=l-\nu+1}^{l} m = \frac{1}{2}\nu(2l-\nu+1).$$

Искомое Q_L есть собственное значение Q_{zz} при $M_L = L$. Имеем поэтому

$$Q_L = \frac{6|e|\overline{r^2}}{(2l-1)(2l+3)}\sum_{m=l-\nu+1}^{l}\left[m^2 - \frac{l(l+1)}{3}\right],$$

откуда, после вычисления суммы,

$$Q_L = \frac{2l(2l-2\nu+1)}{(2l-1)(2l+3)}|e|\overline{r^2}. \tag{1}$$

Окончательный переход от Q_L к Q_J производится по формуле (2).

Случай атома с более чем наполовину заполненной внешней оболочкой сводится к предыдущему путем перехода к рассмотрению дырок вместо электронов; поэтому ответ дается той же формулой (6) с измененным общим знаком (заряд дырки равен $+|e|$), причем под ν надо понимать теперь не число электронов, а число свободных вакансий в оболочке.

§ 76. Атом в электрическом поле

Если поместить атом во внешнее электрическое поле, то его уровни энергии изменяются; это явление называют *эффектом Штарка*.

В атоме, помещенном в однородное внешнее электрическое поле, мы имеем дело с системой электронов, находящихся в аксиально-симметричном поле (поле ядра вместе с внешним полем). В связи с этим полный момент импульса атома, строго говоря, перестает сохраняться; сохраняется лишь проекция M_J полного момента $\mathbf{J}$ на направление этого поля. Состояния с различными значениями M_J будут обладать различными энергиями, т. е. электрическое поле снимает вырождение по направлениям момента. Это снятие, однако, неполное: состояния, отличающиеся лишь знаком M_J, по-прежнему имеют одну и ту же энергию. Действительно, атом в однородном внешнем электрическом поле симметричен по отношению к отражению в любой плоскости, проходящей через ось симметрии (ось, проходящая через ядро в направлении поля; ниже мы выбираем ее в качестве оси z). Поэтому состояния, получающиеся друг из друга посредством такого отражения, должны обладать одинаковой энергией. Но при отражении в плоскости, проходящей через некоторую ось, момент импульса относительно этой оси меняет свой знак (направление положительного обхода вокруг оси переходит в отрицательное).

Будем предполагать электрическое поле достаточно слабым — настолько, что обусловленная им дополнительная энергия мала по сравнению с расстояниями между соседними уровнями энергии атома, в том числе по сравнению с интервалами тонкой структуры. Тогда для вычисления смещения уровней в электрическом поле можно воспользоваться теорией возмущений, развитой в § 38, 39. Оператором возмущения является при этом энергия системы электронов в однородном поле $\mathcal{E}$, равная

$$V = -\mathbf{d}\boldsymbol{\mathcal{E}} = -\mathcal{E}d_z, \tag{76.1}$$

где $\mathbf{d}$ — дипольный момент системы. В нулевом приближении уровни энергии вырождены (по направлениям полного момента); однако в данном случае это вырождение несущественно, и при применении теории возмущений можно поступать так, как если бы мы имели дело с невырожденными уровнями. Это следует из того, что в матрице величины d_z (как и z-компоненты всякого другого вектора) отличны от нуля только элементы для переходов без изменения M_J (см. § 29), а потому состояния, отличающиеся значениями M_J, ведут себя при применении теории возмущений независимо друг от друга.

Смещение уровней энергии в первом приближении определяется соответствующими диагональными матричными элементами возмущения. Однако диагональные матричные элементы дипольного момента равны нулю (§ 75). Поэтому расщепление уровней в электрическом поле является эффектом второго порядка по полю [1]). Как квадратичная по полю величина, смещение ΔE_n уровня E_n должно выражаться формулой вида

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2}\alpha_{ik}^{(n)}\mathcal{E}_i\mathcal{E}_k, \tag{76.2}$$

где $\alpha_{ik}^{(n)}$ — симметричный тензор; выбрав ось z в направлении поля, получим

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2}\alpha_{zz}^{(n)}\mathcal{E}^2. \tag{76.3}$$

Тензор $\alpha_{ik}^{(n)}$ представляет собой в то же время *поляризуемость* атома во внешнем электрическом поле. Действительно, понимая в общей формуле (11.16) под параметрами λ компоненты вектора $\mathcal{E}_i$ и полагая $\hat{H} = \hat{H}_0 - \mathcal{E}_i d_i$, найдем, что среднее значение индуцируемого полем дипольного момента атома есть

$$\overline{d}_i^{(n)} = \frac{\partial \Delta E_n}{\partial \mathcal{E}_i}.$$

Подставив сюда (76.2), получим

$$\overline{d}_i^{(n)} = \alpha_{ik}^{(n)}\mathcal{E}_k. \tag{76.4}$$

Вычисление поляризуемости должно производиться по общим правилам теории возмущений. Согласно формуле второго приближения (38.10) имеем

$$\alpha_{ik}^{(n)} = -2\sum_m{}' \frac{(d_i)_{nm}(d_k)_{mn}}{E_n - E_m}. \tag{76.5}$$

Поляризуемость атома зависит от его (невозмущенного) состояния, в том числе от квантового числа M_J. Эта последняя зависимость может быть установлена в общем виде. Значения $\alpha_{ik}^{(n)}$ для различных значений M_J можно рассматривать как собственные значения оператора

$$\hat{\alpha}_{ik}^{(n)} = \alpha_n\delta_{ik} + \beta_n(\hat{J}_i\hat{J}_k + \hat{J}_k\hat{J}_i - \frac{2}{3}\delta_{ik}\hat{\mathbf{J}}^2); \tag{76.6}$$

[1]) Исключение составляет атом водорода, у которого штарк-эффект линеен по полю (см. следующий параграф). Подобно водороду ведут себя в достаточно сильных полях также и атомы других элементов, находящиеся в сильно возбужденных (и потому водородоподобных, см. § 68) состояниях.

это есть общий вид симметричного тензора второго ранга, зависящего от вектора $\widehat{\mathbf{J}}$ (ср. § 75). Из (76.3) и (76.6) имеем

$$\Delta E_n = -\frac{\mathcal{E}^2}{2}\left\{\alpha_n + 2\beta_n\left[M_J^2 - \frac{1}{3}J(J+1)\right]\right\}. \qquad (76.7)$$

При суммировании по всем значениям M_J второй член в фигурных скобках обращается в нуль, так что первый член представляет собой общее смещение «центра тяжести» расщепленного уровня. Отметим также, что, согласно (76.7), уровень с $J = 1/2$ остается нерасщепленным в согласии с теоремой Крамерса (§ 60).

Если атом находится в неоднородном внешнем поле (мало меняющемся на протяжении размеров атома), то может существовать также и линейный по полю эффект расщепления, связанный
с квадрупольным моментом атома. Оператор квадрупольного взаимодействия системы с полем имеет вид, соответствующий классическому выражению квадрупольной энергии (см. II, § 42):

$$\widehat{V} = \frac{1}{6}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_i \partial x_k}\widehat{Q}_{ik}, \qquad (76.8)$$

где φ — потенциал электрического поля (подразумеваются значения производных в месте нахождения атома).

Задачи

1. Определить зависимость штарковского расщепления различных компонент мультиплетного уровня от J.

Решение. Задачу удобно решать, переставляя порядок наложения возмущений; сначала рассматриваем штарковское расщепление уровня без тонкой структуры, а затем вводим взаимодействие спин–орбита. Поскольку спин атома не взаимодействует с внешним электрическим полем, штарковское расщепление уровня с данным орбитальным моментом L определяется формулой того же вида (76.2) с тензором $\widehat{\alpha}_{ik}$, выражающимся через оператор $\widehat{\mathbf{L}}$ так же, как в (76.6) он выражается через $\widehat{\mathbf{J}}$:

$$\widehat{\alpha}_{ik} = a\delta_{ik} + b\left(\widehat{L}_i\widehat{L}_k + \widehat{L}_k\widehat{L}_i - \frac{2}{3}\delta_{ik}\widehat{\mathbf{L}}^2\right)$$

(индексы n везде опускаем). После введения взаимодействия спин–орбита состояния атома должны характеризоваться полным моментом J. Усреднение оператора $\widehat{\alpha}_{ik}$ по состояниям с заданным значением момента J (но не его проекции M_J) формально совпадает с усреднением, произведенным в задаче 1 § 75. В результате мы вернемся к формулам (76.6), (76.7) с постоянными α, β, выражающимися через постоянные a, b согласно соотношениям

$$\alpha = a, \quad \beta = b\frac{3(\mathbf{JL})[2(\mathbf{JL})-1] - 2J(J+1)L(L+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}.$$

Тем самым определяется зависимость расщепления от J (но, разумеется, не от L и S, от которых — как от характеристик нерасщепленного терма — зависят также и постоянные a, b).

2. Определить расщепление дублетного уровня (спин $S = 1/2$) в произвольном (не слабом) электрическом поле.

Р е ш е н и е. Если величина расщепления не мала по сравнению с интервалом между компонентами дублета, возмущение от электрического поля и взаимодействие спин–орбита должны учитываться одновременно, т. е. оператором возмущения является сумма:

$$\widehat{V} = A\widehat{\mathbf{S}}\widehat{\mathbf{L}} - \frac{1}{2}\mathcal{E}^2\left\{a + 2b\left[\widehat{L}_z^2 - \frac{1}{3}L(L+1)\right]\right\}$$

(ср. (72.4) и предыдущую задачу). Опустив несущественные для расщепления постоянные члены, перепишем этот оператор в виде (см. (29.11))

$$\widehat{V} = \frac{A}{2}\left[\widehat{S}_+\widehat{L}_- + \widehat{S}_-\widehat{L}_+ + 2\widehat{S}_z\widehat{L}_z\right] - b\mathcal{E}^2\widehat{L}_z^2.$$

При каждом заданном значении $M \equiv M_J$ собственные значения этого оператора определяются корнями секулярного уравнения, составленного из матричных элементов по отношению к состояниям $|M_L M_S\rangle = |M \mp 1/2, \pm 1/2\rangle$. С помощью формул (27.12) находим

$$\langle M-1/2, 1/2|V|M-1/2, 1/2\rangle = \frac{A}{2}\left(M - \frac{1}{2}\right) - b\mathcal{E}^2\left(M - \frac{1}{2}\right)^2,$$

$$\langle M+1/2, -1/2|V|M+1/2, -1/2\rangle = -\frac{A}{2}\left(M + \frac{1}{2}\right) - b\mathcal{E}^2\left(M + \frac{1}{2}\right)^2,$$

$$\langle M-1/2, 1/2|V|M+1/2, -1/2\rangle = \frac{A}{2}\left[\left(L + M + \frac{1}{2}\right)\left(L - M + \frac{1}{2}\right)\right]^{1/2}.$$

В результате (см. задачу 1 § 39) для смещения уровней получим

$$\Delta E = -b\mathcal{E}^2 M^2 \pm \sqrt{\frac{A^2}{4}\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 + b\mathcal{E}^2(b\mathcal{E}^2 + A)M^2}; \qquad (1)$$

здесь опущены все члены, одинаковые для всех компонент расщепляющегося дублета. Эта формула (с обоими знаками перед корнем) относится ко всем уровням с $|M| \leqslant L - 1/2$. Значению $|M| = L - 1/2$ отвечает лишь одно состояние $|M_L M_S\rangle$, и смещение уровня дается просто соответствующим диагональным матричным элементом. С тем же выбором аддитивной постоянной, что и (1), находим

$$\Delta E = \left(\frac{A}{2} + b\mathcal{E}^2\right)\left(L + \frac{1}{2}\right) - b\mathcal{E}^2\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (2)$$

(что совпадает с результатом, получаемым по формуле (1) с одним знаком перед корнем).

3. Определить квадрупольное расщепление уровней в аксиально-симметричном электрическом поле [1]).

Р е ш е н и е. В поле, симметричном относительно оси z, имеем

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} \equiv a, \quad \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = -2a,$$

[1]) Аналогичная задача для произвольного поля — см. задачу 6, § 103.

остальные вторые производные равны нулю. Оператор (76.8) квадрупольной энергии имеет вид

$$\frac{a}{6}(\widehat{Q}_{xx}+\widehat{Q}_{yy}-2\widehat{Q}_{zz})=\frac{Qa}{2J(2J-1)}\left(\widehat{\mathbf{J}}^2-3\widehat{J}_z^2\right).$$

Заменяя операторы их собственными значениями, получим для смещения уровней

$$\Delta E=a\frac{Q}{2J(2J-1)}[J(J+1)-3M_J^2].$$

4. Вычислить поляризуемость атома водорода в основном состоянии.

Р е ш е н и е. Ввиду сферической симметрии s-состояния тензор поляризуемости сводится к скаляру ($\alpha_{ik}=\alpha\delta_{ik}$), для которого имеем, согласно (76.5),

$$\alpha=-2e^2\sum_k{}'\frac{|z_{0k}|^2}{E_0-E_k}$$

(дипольный момент электрона $d_z=ez$; E_0 — энергия основного уровня). Введем вспомогательный оператор $\widehat{b}$ согласно определению

$$z=\frac{m}{\hbar}\frac{d\widehat{b}}{dt}$$

(m — масса электрона). Тогда $z_{0k}=(im/\hbar^2)(E_0-E_k)b_{0k}$ и затем

$$\alpha=\frac{2ime^2}{\hbar^2}\sum_k z_{0k}b_{k0}=\frac{2ime^2}{\hbar^2}(zb)_{00}. \tag{1}$$

Для вычисления этой величины достаточно знать результат действия $\widehat{b}$ на волновую функцию $\psi_0(r)$.

Согласно (9.2) имеем

$$z\psi_0=\frac{m}{\hbar}\frac{d\widehat{b}}{dt}\psi_0=\frac{im}{\hbar}(\widehat{H}\widehat{b}-\widehat{b}\widehat{H})\psi_0.$$

Обозначив функцию $\widehat{b}\psi_0$ через $b(\mathbf{r})\psi_0$ и учтя, что ψ_0 удовлетворяет уравнению $\widehat{H}\psi_0=E_0\psi_0$, где $\widehat{H}=-\hbar^2\Delta/2m+U(\mathbf{r})$, получим для $b(\mathbf{r})$ дифференциальное уравнение

$$(1/2)\psi_0\Delta b+\nabla b\nabla\psi_0=iz\psi_0.$$

Подстановкой $b=\cos\theta f(r)$ (где θ — полярный угол в сферических координатах, $z=r\cos\theta$) оно приводится к виду

$$\frac{f''}{2}+\frac{f'}{r}-\frac{f}{r^2}+\frac{\psi_0'}{\psi_0}f'=ir. \tag{2}$$

Его решение должно удовлетворять условию конечности $f\psi_0$ при $r\to 0$ и $r\to\infty$.

Для основного состояния атома водорода $\psi_0=\exp(-r/a_B)/\sqrt{\pi}$ ($a_B=\hbar^2/me^2$ — боровский радиус). Решение уравнения (2), удовлетворяющее поставленному условию, есть $f=-ira_B(a_B+r/2)$. По формуле (1) находим теперь [1])

$$\alpha=\frac{2i}{a_B}(rf\cos^2\theta)_{00}=\frac{2i}{3a_B}(rf)_{00}=\frac{9}{2}a_B^3.$$

[1]) В следующем параграфе этот результат будет найден другим путем.

5. Вычислить поляризуемость электрона, находящегося в связанном s-состоянии в потенциальной яме с радиусом действия сил a таким, что $a\varkappa \ll 1$, где $\varkappa = \sqrt{2m|E_0|}/\hbar$, $|E_0|$ — энергия связи электрона.

Р е ш е н и е. Ввиду условия $\varkappa a \ll 1$ при вычислении матричного элемента $(z\widehat{b})_{00}$ областью внутри ямы можно пренебречь и пользоваться во всем пространстве волновой функцией

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}}\frac{e^{-\varkappa r}}{r},$$

относящейся к области вне ямы (нормировка этой функции тоже учитывает условие $\varkappa a \ll 1$; см. об этом подробнее в § 133). Уравнение (2) предыдущей задачи принимает вид

$$\frac{f''}{2} - \varkappa f' - \frac{f}{r^2} = ir$$

и его решение, удовлетворяющее граничным условиям: $f = -ir^2/2\varkappa$. Вычисление по формуле (1) приводит к результату:

$$\alpha = \frac{me^2}{4\hbar^2\varkappa^4}.$$

§ 77. Атом водорода в электрическом поле

Уровни атома водорода, в отличие от уровней других атомов, в однородном электрическом поле испытывают расщепление, пропорциональное первой степени поля (*линейный эффект Штарка*). Это связано с наличием у водородных термов случайного вырождения, в силу которого состояния с различными значениями l (при заданном главном квантовом числе n) обладают одинаковыми энергиями. Матричные элементы дипольного момента для переходов между этими состояниями отнюдь не равны нулю, а потому секулярное уравнение дает уже в первом приближении отличное от нуля смещение уровней [1]).

Для вычисления удобно выбрать невозмущенные волновые функции таким образом, чтобы матрица возмущения была диагональна по отношению к каждой группе взаимно вырожденных состояний. Оказывается, что это осуществляется путем квантования атома водорода в параболических координатах. Волновые функции $\psi_{n_1n_2m}$ стационарных состояний атома водорода в параболических координатах определяются формулами (37.15), (37.16).

[1]) В нижеследующих вычислениях мы не учитываем тонкой структуры водородных уровней. Поэтому поле должно быть хотя и не сильным (условие применимости теории возмущений), но в то же время таким, чтобы штарковское расщепление было велико по сравнению с тонкой структурой. Обратный случай — см. задачу 1 в т. IV, § 52.

Оператор возмущения (энергия электрона в поле $\mathcal{E}$) есть $\mathcal{E}z = \mathcal{E}(\xi - \eta)/2$ (поле направлено в положительном, а действующая на электрон сила — в отрицательном направлении оси z)[1]. Нас интересуют матричные элементы для переходов $n_1 n_2 m \to n_1' n_2' m'$, при которых энергия (т. е. главное квантовое число n) не меняется. Легко видеть, что из них оказываются отличными от нуля только диагональные матричные элементы

$$\int |\psi_{n_1 n_2 m}|^2 \mathcal{E}z\, dV = \frac{\mathcal{E}}{8} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\xi^2 - \eta^2) |\psi_{n_1 n_2 m}|^2 d\varphi\, d\xi\, d\eta =$$

$$= \frac{\mathcal{E}}{4} \int_0^\infty \int_0^\infty f_{n_1 m}^2(\rho_1) f_{n_2 m}^2(\rho_2)(\rho_1^2 - \rho_2^2)\, d\rho_1\, d\rho_2 \quad (77.1)$$

(мы произвели подстановку $\xi = n\rho_1$, $\eta = n\rho_2$). В отношении числа m диагональность рассматриваемой матрицы очевидна; что касается чисел n_1, n_2, то диагональность по отношению к ним следует из взаимной ортогональности функций $f_{n_1 m}$ с различными n_1 и одинаковыми m (см. ниже). Интегрирования по $d\rho_1$ и по $d\rho_2$ в (77.1) разделяются; получающиеся интегралы вычислены в § f математического дополнения (интеграл (f.6)). После простого вычисления получим в результате для поправки первого приближения к уровням энергии[2])

$$E^{(1)} = \frac{3}{2} \mathcal{E} n (n_1 - n_2) \quad (77.2)$$

или в обычных единицах

$$E^{(1)} = \frac{3}{2} n (n_1 - n_2) |e| \mathcal{E} \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Две крайние компоненты расщепившегося уровня соответствуют $n_1 = n - 1$, $n_2 = 0$ и $n_1 = 0$, $n_2 = n - 1$. Расстояние между этими двумя крайними уровнями есть, согласно (77.2),

$$3\mathcal{E} n (n - 1),$$

т. е. общее расщепление уровня при эффекте Штарка примерно пропорционально n^2. Увеличение расщепления с главным квантовым числом естественно: чем дальше от ядра находятся электроны, тем больше дипольный момент атома.

[1]) В этом параграфе мы пользуемся атомными единицами.

[2]) Этот результат был получен *Шварцшильдом* и *Эпштейном* (*K. Shfwarzschild, P. Epstein*, 1916) на основании старой квантовой теории и *Паули* и *Шредингером* (1926) с помощью квантовой механики.

Наличие линейного эффекта означает, что в невозмущенном состоянии атом обладает дипольным моментом со средним значением

$$\overline{d}_z = -\frac{3}{2}n(n_1 - n_2). \tag{77.3}$$

Это находится в согласии с тем, что в состоянии, определяемом параболическими квантовыми числами, распределение зарядов в атоме не симметрично относительно плоскости $z = 0$ (см. § 37). Так, при $n_1 > n_2$ электрон находится преимущественно на стороне положительных z, а потому дипольный момент атома противоположен внешнему полю (заряд электрона отрицателен!).

В предыдущем параграфе было указано, что снятие вырождения однородным электрическим полем не может быть полным — остается во всяком случае двукратное вырождение состояний, отличающихся знаком проекции момента на направление поля (в данном случае — состояний с проекциями момента, равными $\pm m$). Однако из формулы (77.2) видно, что в линейном штарк-эффекте у водорода даже такое снятие вырождения не достигается, — смещение уровней (при данных n и $n_1 - n_2$) вообще не зависит от m и n_2. Дальнейшее снятие вырождения происходит в эффекте второго приближения; вычисление этого эффекта представляет интерес тем более, что в состояниях с $n_1 = n_2$ линейный эффект Штарка вообще отсутствует.

Для вычисления квадратичного эффекта неудобно пользоваться обычной теорией возмущений, так как при этом пришлось бы иметь дело с бесконечными суммами сложного вида. Вместо этого воспользуемся следующим несколько видоизмененным методом.

Уравнение Шредингера для атома водорода в однородном электрическом поле имеет вид

$$\left(\frac{1}{2}\Delta + E + \frac{1}{r} - \mathcal{E}z\right)\psi = 0.$$

Как и уравнение с $\mathcal{E} = 0$, оно допускает разделение переменных в параболических координатах. Та же подстановка (37.7), что и в § 37, приводит к двум уравнениям

$$\begin{aligned} &\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{df_1}{d\xi}\right) + \left(\frac{E}{2}\xi - \frac{m^2}{4\xi} - \frac{\mathcal{E}}{4}\xi^2\right)f_1 = -\beta_1 f_1, \\ &\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_2}{d\eta}\right) + \left(\frac{E}{2}\eta - \frac{m^2}{4\eta} + \frac{\mathcal{E}}{4}\eta^2\right)f_2 = -\beta_2 f_2, \quad \beta_1 + \beta_2 = 1, \end{aligned} \tag{77.4}$$

отличающимся от (37.8) наличием членов с $\mathcal{E}$. Будем рассматривать в этих уравнениях энергию E как параметр, имеющий данное определенное значение, а величины β_1, β_2 — как собственные

значения соответствующих операторов (легко убедиться в том, что эти операторы самосопряженные). Эти величины определяются при решении уравнений как функции от E и $\mathcal{E}$, после чего условие $\beta_1 + \beta_2 = 1$ определит энергию как функцию внешнего поля.

При приближенном решении уравнений (77.4) рассматриваем члены, содержащие поле $\mathcal{E}$, как малое возмущение. В нулевом приближении ($\mathcal{E} = 0$) уравнения имеют известные уже нам решения

$$f_1 = \sqrt{\varepsilon} f_{n_1 m}(\xi\varepsilon), \quad f_2 = \sqrt{\varepsilon} f_{n_2 m}(\eta\varepsilon), \tag{77.5}$$

где функции $f_{n_1 m}$ те же, что и в (37.16), а вместо энергии введен параметр

$$\varepsilon = \sqrt{-2E}. \tag{77.6}$$

Соответствующими значениями величин β_1, β_2 (согласно равенствам (37.12), в которых надо заменить n на $1/\varepsilon$) будут

$$\beta_1^{(0)} = \Big(n_1 + \frac{|m|+1}{2}\Big)\varepsilon, \quad \beta_2^{(0)} = \Big(n_2 + \frac{|m|+1}{2}\Big)\varepsilon. \tag{77.7}$$

Функции f_1 с различными значениями n_1 при заданном ε взаимно ортогональны, как собственные функции всякого самосопряженного оператора (мы пользовались уже этим фактом выше при рассмотрении линейного эффекта); в (77.5) они нормированы условиями

$$\int_0^\infty f_1^2\, d\xi = 1, \quad \int_0^\infty f_2^2\, d\eta = 1.$$

Поправки первого приближения для β_1 и β_2 определяются диагональными матричными элементами возмущения

$$\beta_1^{(1)} = \frac{\mathcal{E}}{4}\int_0^\infty \xi^2 f_1^2\, d\xi, \quad \beta_2^{(1)} = -\frac{\mathcal{E}}{4}\int_0^\infty \eta^2 f_2^2\, d\eta.$$

Вычисление дает

$$\beta_1^{(1)} = \frac{\mathcal{E}}{4\varepsilon^2}(6n_1^2 + 6n_1|m| + m^2 + 6n_1 + 3|m| + 2).$$

Выражение для $\beta_2^{(1)}$ отличается заменой n_1 на n_2 и переменой знака.

Во втором приближении имеем, согласно общим формулам теории возмущений,

$$\beta_1^{(2)} = \frac{\mathcal{E}^2}{16}\sum_{n_1' \neq n_1} \frac{|(\xi^2)_{n_1 n_1'}|^2}{\beta_1^{(0)}(n_1) - \beta_1^{(0)}(n_1')}.$$

Интегралы, входящие в матричные элементы $(\xi^2)_{n_1 n_1'}$, вычислены в § f математического дополнения. Отличны от нуля только элементы

$$(\xi^2)_{n_1,n_1-1} = (\xi^2)_{n_1-1,n_1} = -\frac{2}{\varepsilon^2}(2n_1+|m|)\sqrt{n_1(n_1+|m|)},$$

$$(\xi^2)_{n_1,n_1-2} = (\xi^2)_{n_1-2,n_1} = \frac{1}{\varepsilon^2}\sqrt{n_1(n_1-1)(n_1+|m|)(n_1+|m|-1)}.$$

Стоящие в знаменателях разности равны

$$\beta_1^{(0)}(n_1) - \beta_1^{(0)}(n_1') = \varepsilon(n_1 - n_1').$$

В результате вычисления получается

$$\beta_1^{(2)} = -\frac{\mathcal{E}^2}{16\varepsilon^5}(|m|+2n_1+1)[4m^2+17(2|m|n_1+ \\ +2n_1^2+|m|+2n_1)+18]$$

(выражение для $\beta_2^{(2)}$ отличается заменой n_1 на n_2). Собирая полученные выражения и подставляя в соотношение $\beta_1+\beta_2=1$, получим уравнение

$$\varepsilon n - \frac{\mathcal{E}^2 n}{16\varepsilon^5}[17n^2+51(n_1-n_2)^2-9m^2+19] + \frac{3}{2}\mathcal{E}\frac{n}{\varepsilon^2}(n_1-n_2) = 1.$$

Решая его последовательными приближениями, получим во втором приближении для энергии $E=-\varepsilon^2/2$ выражение

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2}\mathcal{E}n(n_1-n_2) - \frac{\mathcal{E}^2}{16}n^4[17n^2-3(n_1-n_2)^2-9m^2+19]. \tag{77.8}$$

Второй член представляет собой известный уже нам линейный эффект Штарка, а третий — искомый квадратичный эффект (*G. Wentzel, I. Waller, P. Epstein*, 1926). Отметим, что эта величина всегда отрицательна, т. е. благодаря квадратичному эффекту термы всегда смещаются вниз. Среднее значение дипольного момента получается дифференцированием (77.8) по полю; в состояниях с $n_1=n_2$ оно равно

$$\overline{d}_z = (n^4/8)(17n^2-9m^2+19)\mathcal{E}. \tag{77.9}$$

Так, поляризуемость атома водорода в нормальном состоянии ($n=1$, $m=0$) равна $9/2$ (см. также задачу 4 § 76).

Абсолютное значение энергии водородных термов быстро падает с увеличением главного квантового числа n, а штарковское расщепление возрастает. В связи с этим представляет интерес рассмотрение штарк-эффекта сильно возбужденных уровней в полях настолько сильных, что произведенное ими расщепление

сравнимо по величине с энергией самого уровня и потому теория возмущений неприменима[1]). Это можно сделать, воспользовавшись квазиклассичностью состояний с большими значениями n.

Подстановкой

$$f_1 = \chi_1/\sqrt{\xi}, \quad f_2 = \chi_2/\sqrt{\eta} \tag{77.10}$$

уравнения (77.4) приводятся к виду

$$\begin{aligned} \frac{d^2\chi_1}{d\xi^2} + \Big(\frac{E}{2} + \frac{\beta_1}{\xi} - \frac{m^2-1}{4\xi^2} - \frac{\mathcal{E}}{4}\xi\Big)\chi_1 = 0, \\ \frac{d^2\chi_2}{d\eta^2} + \Big(\frac{E}{2} + \frac{\beta_2}{\eta} - \frac{m^2-1}{4\eta^2} + \frac{\mathcal{E}}{4}\eta\Big)\chi_2 = 0. \end{aligned} \tag{77.11}$$

Но каждое из этих уравнений имеет вид одномерного уравнения Шредингера, причем роль полной энергии частицы играет $E/4$, а роль потенциальной энергии — соответственно функции

$$\begin{aligned} U_1(\xi) = -\frac{\beta_1}{2\xi} + \frac{m^2-1}{8\xi^2} + \frac{\mathcal{E}}{8}\xi, \\ U_2(\eta) = -\frac{\beta_2}{2\eta} + \frac{m^2-1}{8\eta^2} - \frac{\mathcal{E}}{8}\eta. \end{aligned} \tag{77.12}$$

На рисунках 25 и 26 изображен примерный вид этих функций (для $m > 1$). Согласно правилу квантования Бора–Зоммерфельда (48.2) имеем

$$\begin{aligned} \int\limits_{\xi_1}^{\xi_2} \sqrt{2[E/4 - U_1(\xi)]}\, d\xi = (n_1 + 1/2)\pi, \\ \int\limits_{\eta_1}^{\eta_2} \sqrt{2[E/4 - U_2(\eta)]}\, d\eta = (n_2 + 1/2)\pi \end{aligned} \tag{77.13}$$

(n_1, n_2 — целые числа)[2]). Эти уравнения определяют в неявном виде зависимость параметров β_1, β_2 от E. Вместе с равенством

[1]) Применимость теории возмущений к высоким уровням требует малости возмущения лишь по сравнению с энергией самого уровня (энергией связи электрона), а не с интервалами между уровнями. Действительно, в квазиклассическом случае (который как раз представляют сильно возбужденные состояния) возмущение может считаться малым, если вызываемая им сила мала по сравнению с силами, действующими на частицу в невозмущенной системе; но это условие эквивалентно указанному выше.

[2]) Подробное исследование показывает, что более точный результат получается, если в выражениях для U_1, U_2 вместо $m^2 - 1$ писать m^2. Целые числа n_1, n_2 совпадают тогда с параболическими квантовыми числами.

$\beta_1 + \beta_2 = 1$ они определяют, следовательно, энергии смещенных электрическим полем уровней. Интегралы в уравнениях (77.13) могут быть приведены к эллиптическим; решение этих уравнений возможно лишь в численном виде.

Штарк-эффект в сильных полях осложняется еще и другим явлением — ионизацией атома электрическим полем (*C. Lanczos*, 1931). Потенциальная энергия электрона во внешнем поле $\mathcal{E}z$ принимает при $z \to -\infty$ сколь угодно большие отрицательные значения. Накладываясь на потенциальную энергию электрона внутри атома, она приводит к тому, что областью возможного движения электрона (полная энергия E которого отрицательна) становится, наряду с областью внутри атома, также и область больших расстояний от ядра по направлению к аноду. Эти две области разделены потенциальным барьером, ширина которого уменьшается с увеличением поля. Но в квантовой механике всегда существует некоторая отличная от нуля вероятность частице пройти через потенциальный барьер. В данном случае выход электрона из области внутри атома через барьер наружу представляет собой не что иное, как ионизацию атома. В слабых полях вероятность такой ионизации исчезающе мала. Она, однако, экспоненциально растет с полем и в достаточно сильных полях становится значительной [1]).

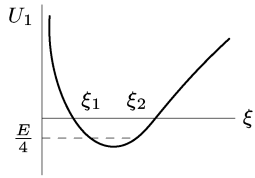


Рис. 25

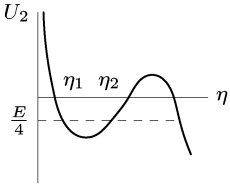


Рис. 26

З а д а ч и

1. Определить вероятность (в единицу времени) ионизации атома водорода (в основном состоянии) в электрическом поле, удовлетворяющем условию $\mathcal{E} \ll 1$ ($\mathcal{E} \ll m^2|e|^5/\hbar^4$ в обычных единицах).

[1]) Описываемое явление служит иллюстрацией того, как малое возмущение может изменить характер энергетического спектра. Уже слабое поле $\mathcal{E}$ достаточно для того, чтобы создать потенциальный барьер и сделать область вдали от ядра принципиально доступной для электрона. В результате движение электрона становится, строго говоря, инфинитным, и потому энергетический спектр из дискретного превращается в непрерывный. Тем не менее формальное решение, получаемое по методу теории возмущений, имеет физический смысл: оно определяет уровни энергии состояний, которые если и не вполне, то «почти стационарны». Атом, находящийся в таком состоянии в некоторый начальный момент времени, останется в нем в течение длительного промежутка времени. В то же время весь ряд теории возмущений для штарковского расщепления уровней не может быть сходящимся в строгом смысле слова, а является лишь асимптотическим: начиная с определенного места в ряде (тем более далекого, чем меньше величина возмущения) дальнейшие его члены возрастают, а не убывают.

Р е ш е н и е[1]). В параболических координатах потенциальный барьер имеется «вдоль координаты η» (рис. 26); вытягиванию электрона из атома в направлении к $z \to -\infty$ соответствует его переход в область больших η. Для определения вероятности ионизации надо исследовать вид волновой функции при больших η (и небольших ξ; мы увидим ниже, что в интеграле, определяющем полный поток вероятности выходящего электрона, играют роль малые ξ). Волновая функция электрона в нормальном состоянии (в отсутствие поля) есть

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\xi+\eta}{2}\right). \tag{1}$$

При наличии поля зависимость ψ от ξ в интересующей нас области можно считать той же, что и в (1), а для определения зависимости от η имеем уравнение

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\eta^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{\mathcal{E}\eta}{4}\right)\chi = 0, \tag{2}$$

где $\chi = \sqrt{\eta}\psi$ (это — второе из уравнений (77.11), в котором положено $E = -1/2$, $m = 0$, $\beta_2 = 1/2$). Пусть η_0 — некоторое значение η (расположенное внутри барьера) такое, что $1 \ll \eta_0 \ll 1/\mathcal{E}$. При $\eta \gtrsim \eta_0$ волновая функция квазиклассична. Поскольку, с другой стороны, уравнение (2) имеет вид одномерного уравнения Шредингера, то можно воспользоваться формулами (50.2). Потребовав, в качестве граничного условия, совпадения ψ с волновой функцией (1) при $\eta = \eta_0$, получим в области вне барьера выражение

$$\chi = \left(\frac{\eta_0|p_0|}{\pi p}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\xi+\eta_0}{2} + i\int_{\eta_0}^{\eta} p\,d\eta + \frac{i\pi}{4}\right),$$

где

$$p(\eta) = \sqrt{-\frac{1}{4} + \frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{\mathcal{E}\eta}{4}}.$$

Нас интересует только квадрат $|\chi|^2$. Поэтому мнимая часть экспоненты несущественна. Обозначив через η_1 корень уравнения $p(\eta) = 0$, имеем

$$|\chi|^2 = \frac{\eta_0|p_0|}{\pi p} \exp\left(-\xi - 2\int_{\eta_0}^{\eta_1} |p|d\eta - \eta_0\right). \tag{3}$$

В предэкспоненциальном множителе полагаем при $\eta \gg 1$

$$|p_0| \approx \frac{1}{2}, \quad p \approx \frac{1}{2}\sqrt{\mathcal{E}\eta - 1};$$

в экспоненте же надо сохранить также и следующий член разложения функции $p(\eta)$:

$$|\chi|^2 = \frac{\eta_0}{\pi\sqrt{\mathcal{E}\eta - 1}} \exp\left(-\xi - \int_{\eta_0}^{\eta_1} \sqrt{1-\mathcal{E}\eta}\,d\eta + \int_{\eta_0}^{\eta_1} \frac{d\eta}{\eta\sqrt{1-\mathcal{E}\eta}} - \eta_0\right),$$

[1]) В этой задаче пользуемся атомными единицами.

причем $\eta_1 = 1/\mathcal{E}$. Произведя интегрирование и пренебрегая везде, где это возможно, $\eta_0\mathcal{E}$ по сравнению с единицей, получим

$$|\chi|^2 = \frac{4}{\pi\mathcal{E}\sqrt{\mathcal{E}\eta - 1}} \exp\left(-\xi - \frac{2}{3\mathcal{E}}\right). \tag{4}$$

Полный поток вероятности через плоскость, перпендикулярную к оси z, т. е. искомая вероятность ионизации w, есть

$$w = \int_0^\infty |\psi|^2 v_z \cdot 2\pi\rho\, d\rho$$

(ρ — цилиндрический радиус в указанной плоскости). При больших η и малых ξ можно положить

$$d\rho = d\sqrt{\xi\eta} \approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\eta}{\xi}}\, d\xi.$$

Подставив также для скорости электрона

$$v_z \approx \sqrt{2\left(-\frac{1}{2} + \frac{\mathcal{E}\eta}{2}\right)} = \sqrt{\mathcal{E}\eta - 1},$$

получим

$$w = \int_0^\infty |\chi|^2 \pi\sqrt{\mathcal{E}\eta - 1}\, d\xi,$$

откуда окончательно

$$w = \frac{4}{\mathcal{E}} \exp\left(-\frac{2}{3\mathcal{E}}\right) \tag{5}$$

или, в обычных единицах,

$$w = \frac{4m^3|e|^9}{\mathcal{E}\hbar^7} \exp\left(-\frac{2m^2|e|^5}{3\mathcal{E}\hbar^4}\right).$$

2. Определить вероятность вырывания электрона электрическим полем из потенциальной ямы короткодействующих сил, в которой электрон находится в связанном s-состоянии. Электрическое поле предполагается слабым в том смысле, что $|e|\mathcal{E} \ll \hbar^2\varkappa^3/m$, где $\varkappa = \sqrt{2m|E|}/\hbar$, $|E|$ — энергия связи электрона в яме, m — его масса (*Ю. Н. Демков, Г. Ф. Друкарев*, 1964).

Р е ш е н и е. Как и в задаче 1, в случае слабого электрического поля существенны большие расстояния от центра ($\varkappa r \gg 1$). На этих расстояниях волновая функция связанного состояния электрона в яме (без поля $\mathcal{E}$) имеет асимптотический вид

$$\psi = \frac{A\sqrt{\varkappa}}{r} e^{-\varkappa r},$$

где A — безразмерная постоянная, зависящая от конкретного вида ямы [1]). В параболических координатах имеем $r = (\xi + \eta)/2$, и в области $\eta \gg \xi$ волновая функция принимает вид

$$\psi \approx \frac{2A\sqrt{\varkappa}}{\eta} \exp\left[-\frac{\varkappa}{2}(\xi + \eta)\right]. \tag{6}$$

[1]) Так, если радиус ямы a настолько мал, что $a\varkappa \ll 1$, то $A = (2\pi)^{-1/2}$; см. подробнее в § 133.

Ниже в этой задаче массы, длины и времена будут измеряться соответственно в единицах m, $1/\varkappa$ и $m/\hbar\varkappa^2$.

Функция (6) распадается на произведение функций от ξ и η. При наличии электрического поля зависимость ψ от ξ можно считать (как и в задаче 1) той же, что и в (6). Для определения же ее зависимости от η обращаемся к уравнению Шредингера в параболических координатах. При этом (в отличие от случая кулонова поля), ввиду быстрого убывания поля ямы, на существенных для задачи больших расстояниях этим полем можно вообще пренебречь. Разделение переменных в уравнении Шредингера приводит тогда снова к уравнениям (77.11), в которых надо положить $E = -1/2$, $m = 0$, а параметры разделения удовлетворяют теперь условию

$$\beta_1 + \beta_2 = 0.$$

Параметр β_1 надо положить равным $1/2$ (так, чтобы зависимость $\psi \propto e^{-\xi/2}$ удовлетворяла первому из уравнений (77.11) — приближенно, при малых $\xi\mathcal{E}$); тогда $\beta_2 = -1/2$ и для определения зависимости ψ от η имеем уравнение

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\eta^2} + \left(-\frac{1}{4} - \frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{\mathcal{E}}{4}\eta\right)\chi = 0, \quad \chi = \psi\sqrt{\eta}.$$

Решая его так же, как решалось уравнение (2), получим теперь вместо (3)

$$|\chi|^2 = \frac{4A^2|p_0|}{\eta_0 p}\exp\left(-\xi - 2\int\limits_{\eta_0}^{\eta_1}|p|\,d\eta - \eta_0\right),$$

причем

$$p(\eta) = \sqrt{-\frac{1}{4} - \frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{\mathcal{E}\eta}{4}}.$$

Далее, вместо (4) получается

$$|\chi|^2 = \frac{A^2\mathcal{E}}{\sqrt{\mathcal{E}\eta - 1}}\exp\left(-\xi - \frac{2}{3\mathcal{E}}\right),$$

и, наконец, вместо (5)

$$w = \pi A^2\mathcal{E}\exp\left(-\frac{2}{3\mathcal{E}}\right)$$

или, в обычных единицах,

$$w = \frac{\pi|e|\mathcal{E}A^2}{\hbar\varkappa}\exp\left(-\frac{2\hbar^2\varkappa^3}{3m|e|\mathcal{E}}\right).$$

3. Оценить с экспоненциальной точностью вероятность вырывания электрона из потенциальной ямы под действием однородного переменного электрического поля $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0\cos\omega t$; предполагается, что частота и амплитуда поля удовлетворяют условиям

$$\hbar\omega \ll |E|, \quad |e|\mathcal{E}_0 \ll \hbar^2\varkappa^3/m,$$

где $\varkappa = \sqrt{2m|E|}/\hbar$, $|E|$ — энергия связи электрона в яме (*Л. В. Келдыш*, 1964 [1]).

[1]) Речь может идти, например, об ионизации однозарядного отрицательного иона сильной световой волной; потенциальная яма создается в этом случае взаимодействием электрона с нейтральным атомным остатком. Условие $\hbar\omega \ll |E|$ обеспечивает при этом допустимость классического рассмотрения поля электромагнитной волны.

Р е ш е н и е. При поставленных условиях вероятность вырывания w экспоненциально мала. Для вычисления одного лишь показателя экспоненты (без предэкспоненциального множителя) достаточно рассматривать движение как одномерное — в направлении поля, ось z.

Здесь будет удобным описывать электрическое поле не скалярным, а векторным потенциалом: $A_z = A = -(c\mathcal{E}_0/\omega)\sin\omega t$. Тогда гамильтониан электрона в области вне ямы примет вид

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z} + \frac{|e|\mathcal{E}_0}{\omega}\sin\omega t\right)^2$$

(см. ниже (111.3)) и не содержит координаты z. Введя безразмерные переменные и безразмерные параметры

$$\tau = \frac{\hbar\varkappa^2}{2m}t, \quad \tau = 2\varkappa z, \quad \Omega = \frac{2m\omega}{\hbar\varkappa^2} = \frac{\hbar\omega}{|E|}, \quad F = \frac{|e|m\mathcal{E}_0}{\hbar^2\varkappa^3},$$

напишем уравнение Шредингера в виде

$$\frac{i}{4}\frac{\partial\Psi}{\partial\tau} = -\left(\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{iF}{\Omega}\sin\Omega\tau\right)^2\Psi.$$

Граничное условие к этому уравнению состоит в требовании, чтобы при $\eta\to 0$ его решение $\Psi(\eta,\tau)$ совпадало с невозмущенной полем волновой функцией электрона (с энергией $E=-|E|$) в яме:

$$\Psi \to e^{i\tau} \text{ при } \eta\to 0. \tag{7}$$

Ввиду квазиклассичности задачи ищем решение (с экспоненциальной точностью) в виде $\Psi = \exp iS$, где $S(\eta,\tau)$— классическое действие. Так как гамильтониан не зависит от координаты η, обобщенный импульс $p_\eta = p$ сохраняется вдоль классической траектории, так что

$$S = -\int_{\tau_0}^{\tau} H(p,\tau')\,d\tau' + \eta p + A, \quad H(p,\tau) = 4\left(p + \frac{R}{\Omega}\sin\Omega\tau\right)^2, \tag{8}$$

где A, τ_0 — постоянные. При этом, по смыслу действия как функции координат (см. I, § 43), надо под p понимать значение, приводящее траекторию в заданную точку η в момент τ, т. е. считать p функцией от η и τ, определяемой уравнением движения $\partial S/\partial p = \text{const}$, т. е.

$$\eta = \int_{\tau_0}^{\tau}\frac{\partial H(p,\tau')}{\partial p}\,d\tau' \tag{9}$$

(постоянная выбрана так, что $\eta = 0$ при $\tau = \tau_0$). Формулы (8), (9) дают действие, зависящее от двух постоянных: τ_0 и A. Чтобы получить решение, удовлетворяющее условию (1), надо (как при нахождении общего интеграла уравнения Гамильтона–Якоби— см. I, § 47) считать A функцией от τ_0, а τ_0 — функцией координаты и времени, определяемой условием

$$\frac{\partial S}{\partial\tau_0} = 0. \tag{10}$$

Очевидно, что надо положить $A(\tau_0) = \tau_0$; тогда при $\eta = 0$ вместе с $\tau = \tau_0$ будет и $S = \tau_0$, т. е. $S = \tau$ в согласии с условием (7). Равенство (10) теперь переписывается как

$$H(p,\tau_0) + 1 = 0. \tag{11}$$

Уравнения (9) и (11) совместно определяют функции $\tau_0(\eta,\tau)$ и $p(\eta,\tau)$, а тем самым (после подстановки в (8)) и волновую функцию $\Psi(\eta,\tau)$.

Искомая вероятность w пропорциональна плотности потока вдоль оси z. В классически доступной области эта плотность есть $v_z|\Psi|^2$. Начало этой области определяется точкой, где перестает возрастать $\operatorname{Im} S$. В этой точке $(\partial \operatorname{Im} S/\partial\eta)_\tau = 0$, а поскольку $\partial S/\partial\eta = p$, то $\operatorname{Im} p = 0$; из (9), (11) следует тогда, что здесь же и $\operatorname{Re} p = 0$. Из этого условия определяется значение τ_0: положив в (11) $p = 0$, получим

$$\frac{4F^2}{\Omega^2}\sin^2\Omega\tau_0 = -1,$$

откуда

$$\Omega\tau_0 = i\operatorname{Arsh}\gamma, \quad \gamma = \frac{\Omega}{2F} = \frac{\sqrt{2m|E|}}{|e|\mathcal{E}_0}\omega$$

(мнимость «момента времени» τ_0 выражает собой классическую неосуществимость процесса). Окончательно

$$w \sim \exp\left\{-2\operatorname{Im}\left[\int\limits_\tau^{\tau_0}\frac{4F^4}{\Omega^2}\sin^2\Omega\tau'\,d\tau' + \tau_0\right]\right\},$$

причем в качестве τ можно взять любое вещественное значение (мнимая часть интеграла от него не зависит). Вычислив интеграл, получим

$$w \sim \exp\left\{-\frac{2|E|}{\hbar\omega}f(\gamma)\right\}, \quad f(\gamma) = \left(1+\frac{1}{2\gamma^2}\right)\operatorname{Arsh}\gamma - \frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{2\gamma}. \tag{12}$$

Предельные выражения функции $f(\gamma)$:

$$f(\gamma) \approx \frac{2\gamma}{3} \text{ при } \gamma \ll 1, \quad f(\gamma) \approx \ln 2\gamma - \frac{1}{2} \text{ при } \gamma \gg 1.$$

Предельное выражение w при $\gamma \to 0$ отвечает вероятности вырывания частицы из потенциальной ямы постоянным полем.

Формула (12) применима, если показатель экспоненты велик. Для этого во всяком случае должно быть $\hbar\omega \ll |E|$.

ГЛАВА XI

ДВУХАТОМНАЯ МОЛЕКУЛА

§ 78. Электронные термы двухатомной молекулы

В теории молекул основную роль играет тот факт, что массы ядер атомов очень велики по сравнению с массой электронов. Благодаря такой разнице в массах скорости движения ядер в молекуле малы по сравнению со скоростями электронов. Это дает возможность рассматривать электронное движение при неподвижных ядрах, расположенных на заданных расстояниях друг от друга. Определяя уровни энергии U_n такой системы, мы найдем, как говорят, *электронные термы* молекулы. В противоположность атомам, где энергетические уровни представляли собой определенные числа, здесь электронные термы являются не числами, а функциями от параметров — расстояний между ядрами в молекуле. В энергию U_n включается также и электростатическая энергия взаимодействия ядер друг с другом, так что U_n представляет собой по существу полную энергию молекулы при заданном расположении неподвижных ядер.

Мы начнем изучение молекул с наиболее простого типа — *двухатомных* молекул, допускающего наиболее полное теоретическое исследование. Электронные термы двухатомной молекулы являются функциями всего одного параметра — расстояния r между ядрами.

Одним из основных принципов классификации атомных термов была классификация по значениям полного орбитального момента L. В молекулах же вообще не имеет места закон сохранения полного орбитального момента электронов, поскольку электрическое поле нескольких ядер не обладает центральной симметрией.

В двухатомных молекулах, однако, поле обладает аксиальной симметрией относительно оси, проходящей через оба ядра. Поэтому здесь сохраняется проекция орбитального момента на эту ось, и мы можем классифицировать электронные термы молекул по значениям этой проекции. Абсолютную величину проекции орбитального момента на ось молекулы принято обозначать буквой Λ; она пробегает значения $0, 1, 2, \ldots$ Термы с различными значениями Λ обозначают большими греческими буквами, соответствующими латинским символам атомных

термов с различными L. Так, при $\Lambda = 0, 1, 2$ говорят соответственно о Σ-, Π-, Δ-термах; бóльшие Λ обычно не приходится рассматривать.

Далее, каждое электронное состояние молекулы характеризуется полным спином S всех электронов в молекуле. При отличном от нуля S имеет место вырождение по направлениям полного спина кратности $2S+1$ [1]). Число $2S+1$, как и в атомах, называется *мультиплетностью* терма и пишется вверху слева от символа терма; так, $^3\Pi$ обозначает терм с $\Lambda = 1$, $S = 1$.

Наряду с поворотами на произвольный угол вокруг оси, симметрия молекулы допускает также и отражение в любой плоскости, проходящей через эту ось. Если произвести такое отражение, то энергия молекулы останется неизменной. Получающееся же в результате состояние не будет, однако, вполне тождественным с исходным. Именно, при отражении в плоскости, проходящей через ось молекулы, изменится знак момента (аксиальный вектор!) относительно этой оси. Таким образом, мы приходим к результату, что все электронные термы с отличным от нуля значением Λ двукратно вырождены — каждому значению энергии соответствуют два состояния, отличающиеся направлением проекции орбитального момента на ось молекулы. Что же касается случая $\Lambda = 0$, то здесь при отражении состояние молекулы вообще не меняется, так что Σ-термы не вырождены. Волновая функция Σ-терма в результате отражения может лишь умножиться на постоянную. Поскольку двукратное отражение в одной и той же плоскости сводится к тождественному преобразованию, то эта постоянная равна ± 1. Таким образом, надо различать Σ-термы, волновая функция которых не меняется вовсе при отражении, и термы, волновая функция которых меняет знак. Первые обозначаются через Σ^+, а вторые через Σ^-.

Если молекула состоит из двух одинаковых атомов, то появляется новая симметрия, а с нею и дополнительная характеристика электронных термов. Именно, двухатомная молекула с одинаковыми ядрами обладает еще и центром симметрии относительно точки, делящей пополам линию, соединяющую ядра (начало координат выбираем в этой точке) [2]). Поэтому гамильтониан инвариантен относительно одновременного изменения знака координат всех электронов в молекуле (при неизменных ко-

[1]) От тонкой структуры, связанной с релятивистскими взаимодействиями, мы здесь отвлекаемся (см. ниже § 83, 84).

[2]) Она обладает также и плоскостью симметрии, перпендикулярной к оси молекулы и делящей ее пополам. Однако нет необходимости рассматривать этот элемент симметрии особо, так как наличие такой плоскости автоматически следует из факта наличия центра и оси симметрии.

ординатах ядер). Поскольку оператор этого преобразования[1]) коммутативен также и с оператором орбитального момента, то мы получаем возможность классифицировать термы с определенными значениями Λ еще и по их четности: волновая функция *четных* (g) состояний не меняется при изменении знака координат электронов, а *нечетных* (u) — меняет знак. Индексы u, g, указывающие четность, принято писать внизу при символе терма: Π_u, Π_g и т. п.

Эмпирически известно, что у подавляющего большинства химически устойчивых двухатомных молекул нормальное электронное состояние обладает полной симметрией — электронная волновая функция инвариантна по отношению ко всем преобразованиям симметрии молекулы. В подавляющем большинстве случаев в нормальном состоянии также равен нулю полный спин S. Другими словами, основной терм молекулы есть $^1\Sigma^+$, а если молекула состоит из одинаковых атомов, то $^1\Sigma_g^+$. Известными исключениями из этих правил являются молекулы O_2 (нормальный терм $^3\Sigma_g^-$) и NO (нормальный терм $^2\Pi$).

З а д а ч а

Произвести разделение переменных в уравнении Шредингера для электронных термов иона H_2^+, воспользовавшись эллиптическими координатами.

Р е ш е н и е. Уравнение Шредингера для электрона в поле двух неподвижных протонов:

$$\Delta\psi + 2(E + 1/r_1 + 1/r_2)\psi = 0$$

(пользуемся атомными единицами). Эллиптические координаты ξ, η определяются как

$$\xi = (r_1 + r_2)/R, \quad \eta = (r_2 - r_1)/R, \quad 1 \leqslant \xi \leqslant \infty, \quad -1 \leqslant \eta \leqslant 1,$$

а третья координата φ есть угол поворота вокруг оси, проходящей через два ядра, находящихся на расстоянии R друг от друга (см. I, § 48). Оператор Лапласа в этих координатах

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\xi^2-\eta^2)}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right] + \frac{1}{R^2(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

Полагая

$$\psi = X(\xi)Y(\eta)e^{i\Lambda\varphi},$$

получим для X и Y следующие уравнения:

$$\frac{d}{d\xi}\left[(\xi^2-1)\frac{dX}{d\xi}\right] + \left(\frac{ER^2}{2}\xi^2 + 2R\xi + A - \frac{\Lambda^2}{\xi^2-1}\right)X = 0,$$

$$\frac{d}{d\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{dY}{d\eta}\right] + \left(-\frac{ER^2}{2}\eta^2 - A - \frac{\Lambda^2}{1-\eta^2}\right)Y = 0,$$

[1]) Не смешивать его с преобразованием инверсии координат всех частиц в системе (ср. § 86)!

где A — параметр разделения. Каждый электронный терм $E(R)$ характеризуется тремя квантовыми числами: Λ и двумя «эллиптическими квантовыми числами» n_ξ, n_η, определяющими число нулей функций $X(\xi)$ и $Y(\eta)$.

§ 79. Пересечение электронных термов

Электронные термы двухатомной молекулы как функции расстояния r между ядрами можно изображать графически, откладывая энергию как функцию от r. Существенный интерес представляет вопрос о пересечении кривых, изображающих различные термы.

Пусть $U_1(r)$, $U_2(r)$ — два различных электронных терма. Если они пересекаются в некоторой точке, то вблизи этой точки функции U_1, U_2 будут иметь близкие значения. Для решения вопроса о возможности такого пересечения удобно поставить задачу следующим образом.

Рассмотрим точку r_0, в которой функции $U_1(r)$, $U_2(r)$ имеют очень близкие, но не совпадающие значения (обозначим их через E_1 и E_2), и посмотрим, нельзя ли сделать U_1 и U_2 равными, сместив точку на малую величину δr. Энергии E_1 и E_2 представляют собой собственные значения гамильтониана $\widehat{H}_0$ — системы электронов в поле ядер, находящихся на расстоянии r_0 друг от друга. Если дать расстоянию r приращение δr, то гамильтониан перейдет в $\widehat{H}_0 + \widehat{V}$, где $\widehat{V} = \delta r \partial \widehat{H}_0/\partial r$ есть малая поправка; значения функций U_1, U_2 в точке $r_0 + \delta r$ можно рассматривать как собственные значения нового гамильтониана. Такой способ рассмотрения позволяет определить значения термов $U_1(r)$, $U_2(r)$ в точке $r_0 + \delta r$ с помощью теории возмущений, причем $\widehat{V}$ рассматривается как возмущение к оператору $\widehat{H}_0$.

Обычный метод теории возмущений здесь, однако, неприменим, так как собственные значения энергии E_1, E_2 невозмущенной задачи очень близки друг к другу и их разность, вообще говоря, не велика по сравнению с величиной возмущения (условие (38.9) не выполнено). Поскольку в пределе равной нулю разности $E_2 - E_1$ мы придем к случаю вырожденных собственных значений, то естественно применить к случаю близких собственных значений метод, аналогичный развитому в § 39.

Пусть ψ_1, ψ_2 — собственные функции невозмущенного оператора $\widehat{H}_0$, соответствующие энергиям E_1, E_2. В качестве исходного нулевого приближения возьмем вместо самих ψ_1 и ψ_2 их линейные комбинации вида

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2. \tag{79.1}$$

Подставляя это выражение в возмущенное уравнение

$$(\widehat{H}_0 + \widehat{V})\psi = E\psi, \tag{79.2}$$

получим

$$c_1(E_1 + \widehat{V} - E)\psi_1 + c_2(E_2 + \widehat{V} - E)\psi_2 = 0.$$

Умножая это уравнение слева поочередно на ψ_1^* и ψ_2^* и интегрируя, получим два алгебраических уравнения

$$\begin{aligned} c_1(E_1 + V_{11} - E) + c_2 V_{12} &= 0, \\ c_1 V_{21} + c_2(E_2 + V_{22} - E) &= 0. \end{aligned} \tag{79.3}$$

В силу эрмитовости оператора $\widehat{V}$ матричные элементы V_{11} и V_{22} вещественны, а $V_{12} = V_{21}^*$. Условие совместимости этих уравнений гласит:

$$\begin{vmatrix} E_1 + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2 + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0,$$

откуда

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}) \pm \\ \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2}. \tag{79.4}$$

Этой формулой и определяются искомые собственные значения энергии в первом приближении.

Если значения энергии обоих термов в точке $r_0 + \delta r$ становятся равными (термы пересекаются), то это значит, что оба значения E, определяемые формулой (79.4), совпадают. Для этого необходимо, чтобы подкоренное выражение в (79.4) обратилось в нуль. Поскольку оно является суммой двух квадратов, то мы получаем в качестве условия наличия точки пересечения термов уравнения

$$E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22} = 0, \quad V_{12} = 0. \tag{79.5}$$

Между тем в нашем распоряжении имеется всего один произвольный параметр, определяющий возмущение $\widehat{V}$ — величина δr смещения. Поэтому два (предполагаем, что функции ψ_1, ψ_2 выбраны вещественными; тогда V_{12} тоже вещественно) уравнения (79.5) не могут быть, вообще говоря, удовлетворены одновременно.

Может, однако, случиться, что матричный элемент V_{12} обращается в нуль тождественно; тогда остается всего одно

уравнение (79.5), которое может быть удовлетворено надлежащим подбором δr. Это имеет место во всех случаях, когда два рассматриваемых терма обладают различной симметрией. Под симметрией мы подразумеваем здесь все возможные виды симметрии — по отношению к вращениям вокруг оси, отражениям в плоскостях, инверсии, а также по отношению к перестановкам электронов. У двухатомной молекулы это значит, что речь может идти о термах с различными Λ, различной четности или мультиплетности, а для Σ-термов — еще Σ^+ и Σ^-.

Справедливость этого утверждения связана с тем, что оператор возмущения (как и сам гамильтониан) коммутативен со всеми операторами симметрии молекулы — оператором момента относительно оси, операторами отражений и инверсии, операторами перестановок электронов. В § 29, 30 было показано, что для скалярной величины, оператор которой коммутативен с операторами момента и инверсии, отличны от нуля матричные элементы только для переходов между состояниями одинакового момента и четности. Это доказательство по существу в том же виде сохраняется и в общем случае произвольного оператора симметрии. Мы не станем повторять его здесь, тем более, что в § 97 будет дано еще и другое общее доказательство, основанное на теории групп.

Таким образом, мы приходим к результату, что у двухатомной молекулы могут пересекаться лишь термы различной симметрии, пересечение же термов одинаковой симметрии невозможно (*E. Wigner, J. von Neumann*, 1929). Если в результате какого-либо приближенного расчета мы получили бы два пересекающихся терма одинаковой симметрии, то при вычислении следующего приближения они окажутся раздвинутыми, как это показано на рис. 27 сплошными линиями.

Подчеркнем, что этот результат относится не только к двухатомной молекуле, но является в действительности общей квантовомеханической теоремой, справедливой в любом случае, когда гамильтониан содержит некоторый параметр, в результате чего и его собственные значения являются функциями этого параметра.

В терминах теории групп (см. § 96) общее требование, определяющее возможность пересечения термов, состоит в том, что термы должны относиться к различным неприводимым представлениям группы симметрии гамильтониана системы [1]).

[1]) Кажущееся исключение из этого правила составляют электронные термы иона H_2^+. Эти термы характеризуются проекцией момента Λ и двумя эллиптическими квантовыми числами n_ξ, n_η (см. задачу к § 78). Поскольку все эти числа связаны с функциями различных переменных, нет, вообще

В многоатомной молекуле электронные термы являются функциями не от одного, а от нескольких параметров — расстояний между различными ядрами.

Пусть s есть число независимых расстояний между ядрами; в N-атомной ($N > 2$) молекуле при произвольном расположении ядер это число равно $s = 3N - 6$. Каждый терм $U_n(r_1, \ldots, r_s)$ представляет собой, с геометрической точки зрения, поверхность в пространстве $s + 1$ измерений, и можно говорить о пересечениях этих поверхностей по многообразиям различного числа измерений — от 0 (пересечение в точке) до $s - 1$.

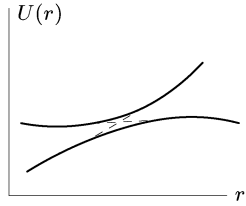


Рис. 27

Весь произведенный выше вывод полностью сохраняет силу с той лишь разницей, что возмущение V определяется теперь не одним, а s параметрами — смещениями $\delta r_1, \ldots, \delta r_s$. Но уже при двух параметрах два уравнения (79.5) могут, вообще говоря, быть удовлетворены. Таким образом, мы приходим к результату, что в многоатомных молекулах всякие два терма могут пересечься друг с другом. Если термы имеют одинаковую симметрию, то пересечение определяется двумя условиями (79.5), откуда следует, что число измерений многообразия, по которому происходит пересечение, равно $s - 2$. Если же термы — различной симметрии, то остается всего одно условие, и пересечение происходит по многообразию $s - 1$ измерений.

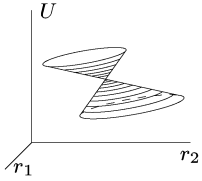


Рис. 28

Так, при $s = 2$ термы изображаются поверхностями в трехмерной системе координат. Пересечение этих поверхностей происходит при различной симметрии термов по линиям ($s - 1 = 1$), а при одинаковой симметрии — в точках ($s - 2 = 0$). Нетрудно выяснить, какой формой обладают в последнем случае поверхности вблизи точки пересечения. Значения энергии вблизи точек пересечения термов определяются формулой (79.4). В этом выражении матричные элементы V_{11}, V_{22}, V_{12} представляют собой линейные функции смещений δr_1, δr_2, а потому и линейные

говоря, никаких причин, препятствующих пересечению термов $E(R)$, различающихся значениями пары n_ξ, n_η при одинаковом Λ, хотя такие термы и имеют одинаковую симметрию по отношению к вращениям и отражениям. В действительности, однако, факт разделимости переменных в уравнении Шредингера данной системы означает, что ее гамильтониан имеет более высокую симметрию, чем это следует из ее геометрических свойств; по отношению к этой полной группе симметрии состояния, отличающиеся значениями чисел n_ξ, n_η, относятся к различным типам.

функции самих расстояний r_1, r_2. Но такое уравнение определяет, как известно из аналитической геометрии, эллиптический конус. Таким образом, вблизи точек пересечения термы изображаются поверхностью произвольно расположенного двуполого эллиптического конуса (рис. 28).

§ 80. Связь молекулярных термов с атомными

Увеличивая расстояние между ядрами в двухатомной молекуле, мы получим в пределе два изолированных атома (или иона). В связи с этим возникает вопрос о соответствии между электронным термом молекулы и состояниями атомов, получающимися при их разведении (*E. Wigner, E. Witmer*, 1928). Эта связь неоднозначна: если сближать два атома, находящихся в определенных состояниях, то может получиться молекула в различных электронных состояниях.

Предположим сначала, что молекула состоит из двух различных атомов. Пусть изолированные атомы находятся в состояниях с орбитальными моментами L_1, L_2 и спинами S_1, S_2, и пусть $L_1 \geqslant L_2$. Проекции моментов на соединяющую ядра прямую пробегают значения $M_1 = -L_1, -L_1+1, \ldots, L_1$ и $M_2 = -L_2, -L_2+1, \ldots, L_2$. Абсолютное значение суммы $M_1 + M_2$ определяет момент Λ, получающийся при сближении атомов. Комбинируя все возможные значения M_1 и M_2, найдем, что различные значения $\Lambda = |M_1 + M_2|$ получаются следующее число раз:

$$\begin{array}{lll}
\Lambda = & L_1 + L_2 & 2 \text{ раза}, \\
& L_1 + L_2 - 1 & 4 \text{ раза}, \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & , \\
& L_1 - L_2 & 2(2L_2{+}1) \text{ раз}, \\
& L_1 - L_2 - 1 & 2(2L_2{+}1) \text{ раз}, \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & , \\
& 1 & 2(2L_2{+}1) \text{ раз}, \\
& 0 & 2L_2 + 1 \quad \text{раз}.
\end{array}$$

Помня, что все термы с $\Lambda \neq 0$ двукратно вырождены, а с $\Lambda = 0$ — не вырождены, находим,что могут получиться:

$$\begin{array}{llll}
1 & \text{терм} & c & \Lambda = L_1 + L_2, \\
2 & \text{терма} & c & \Lambda = L_1 + L_2 - 1, \\
\ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\
2L_2{+}1 & \text{термов} & c & \Lambda = L_1 - L_2, \\
2L_2{+}1 & \text{термов} & c & \Lambda = L_1 - L_2 - 1, \\
\ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\
2L_2{+}1 & \text{термов} & c & \Lambda = 0;
\end{array} \tag{80.1}$$

всего $(2L_2 + 1)(L_1 + 1)$ термов со значениями Λ от 0 до $L_1 + L_2$.

Спины S_1, S_2 обоих атомов складываются в полный спин молекулы по общему правилу сложения моментов, давая следующие

возможные значения S:

$$S = S_1 + S_2, \quad S_1 + S_2 - 1, \ldots, |S_1 - S_2|. \tag{80.2}$$

Комбинируя каждое из этих значений со всеми значениями Λ (80.1), мы получим полный список всех возможных термов образующейся молекулы.

Для Σ-термов возникает еще вопрос об их знаке. Его легко решить, замечая, что волновые функции молекулы при $r \to \infty$ могут быть написаны в виде произведений (или суммы произведений) волновых функций обоих атомов. Значение $\Lambda = 0$ может получиться либо в результате сложения отличных от нуля проекций $M_1 = -M_2$, либо при $M_1 = M_2 = 0$. Волновые функции первого и второго атомов обозначим через $\psi^{(1)}_{M_1}$, $\psi^{(2)}_{M_2}$. При $M = |M_1| = |M_2| \neq 0$ составляем симметризованные и антисимметризованные произведения

$$\psi^+ = \psi^{(1)}_M \psi^{(2)}_{-M} + \psi^{(1)}_{-M} \psi^{(2)}_M, \quad \psi^- = \psi^{(1)}_M \psi^{(2)}_{-M} - \psi^{(1)}_{-M} \psi^{(2)}_M.$$

Отражение в вертикальной (проходящей через ось молекулы) плоскости меняет знак проекции момента на ось, так что $\psi^{(1)}_M$, $\psi^{(2)}_M$ переходят соответственно в $\psi^{(1)}_{-M}$, $\psi^{(2)}_{-M}$ и наоборот. При этом функция ψ^+ остается неизменной, а ψ^- — меняет знак; первая соответствует, следовательно, терму Σ^+, а вторая — терму Σ^-. Таким образом, для каждого значения M получается по одному Σ^+- и Σ^--терму. Поскольку M может иметь L_2 различных значений ($M = 1, \ldots, L_2$), то мы получаем всего по L_2 термов Σ^+ и Σ^-.

Если же $M_1 = M_2 = 0$, то волновая функция молекулы составляется в виде $\psi = \psi^{(1)}_0 \psi^{(2)}_0$. Чтобы выяснить поведение функции $\psi^{(1)}_0$ при отражении в вертикальной плоскости, выбираем систему координат с началом в центре первого атома с осью z вдоль оси молекулы и замечаем, что отражение в вертикальной плоскости xz эквивалентно последовательно произведенной инверсии относительно начала координат и повороту на 180° вокруг оси y. При инверсии функция $\psi^{(1)}_0$ умножится на P_1, где $P_1 = \pm 1$ — четность данного состояния первого атома. Далее, результат применения к волновой функции операции бесконечно малого (а потому и всякого конечного) поворота полностью определяется полным орбитальным моментом атома. Поэтому достаточно рассмотреть частный случай атома с одним электроном с орбитальным моментом l (и z-компонентой момента $m = 0$); написав в результате L вместо l, мы получим иско-

мый ответ для произвольного атома. Угловая часть волновой функции электрона с $m = 0$ есть, с точностью до постоянного коэффициента, $P_l(\cos\theta)$ (см. (28.8)). Поворот на 180° вокруг оси y есть преобразование $x \to -x$, $y \to y$, $z \to -z$ или, в сферических координатах, $r \to r$, $\theta \to \pi - \theta$, $\varphi \to \pi - \varphi$. При этом $\cos\theta \to -\cos\theta$, а функция $P_l(\cos\theta)$ умножается на $(-1)^l$.

Таким образом, в результате отражения в вертикальной плоскости функция $\psi_0^{(1)}$ умножается на $(-1)^{L_1}P_1$. Аналогично, $\psi_0^{(2)}$ умножается на $(-1)^{L_2}P_2$, так что волновая функция $\psi = \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}$ умножается всего на $(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2$. Терм будет Σ^+ или Σ^-, смотря по тому, равен ли этот множитель $+1$ или -1.

Сводя полученные результаты, мы находим, что из общего числа $(2L_2+1)$ Σ-термов (каждой из возможных мультиплетностей) L_2+1 термов будет Σ^+-термами, а L_2 будет Σ^--термами (если $(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2 = +1$), или наоборот (если $(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2 = -1$).

Перейдем теперь к молекуле, состоящей из одинаковых атомов. Правила сложения спинов и орбитальных моментов атомов в полные S и Λ для молекулы остаются здесь теми же, что и молекулы, состоящей из различных атомов. Новое состоит в том, что термы могут быть четными и нечетными. При этом надо различать два случая: соединение атомов, находящихся в одинаковых или различных состояниях.

Если атомы находятся в различных состояниях[1]), то общее число возможных термов удваивается (по сравнению с тем, которое было бы для различных атомов). Действительно, отражение в начале координат (находящемся в точке, делящей пополам ось молекулы) приводит к перестановке состояний обоих атомов. Симметризуя или антисимметризуя волновую функцию молекулы по перестановке состояний атомов, мы получим два терма (с одинаковыми Λ и S), из которых один будет четным, а другой нечетным. Таким образом, мы получаем всего по одинаковому числу четных и нечетных термов.

Если же оба атома находятся в одинаковых состояниях, то общее число состояний остается тем же, что и у молекулы с различными атомами. Что касается четности этих состояний, то исследование (которое мы здесь не приводим ввиду его громоздкости[2]) приводит к следующим результатам.

[1]) В частности, речь может идти о соединении нейтрального атома с ионизованным.

[2]) См. *E. Wigner, E. Witmer*//Zs. Physik. 1928. V. 51 S. 850.

Пусть N_g, N_u — числа четных и нечетных термов с данными значениями Λ и S. Тогда:

если Λ нечетно, то $N_g = N_u$,

если Λ четно и S четно ($S = 0, 2, 4, \dots$), то $N_g = N_u + 1$,

если Λ четно, а S нечетно ($S = 1, 3, \dots$), то $N_u = N_g + 1$.

Наконец, среди Σ-термов надо различать еще Σ^+ и Σ^-. Здесь имеет место правило:

если S четно, то $N_g^+ = N_u^- + 1 = L + 1$,

если S нечетно, то $N_u^+ = N_g^- + 1 = L + 1$

(где $L_1 = L_2 \equiv L$). Все термы Σ^+ имеют четность $(-1)^S$, а все термы Σ^- — четность $(-1)^{S+1}$.

Наряду с разобранным нами вопросом о связи между молекулярными термами и термами атомов, получающихся при $r \to \infty$, можно поставить также вопрос о связи молекулярных термов с термами «составного атома», который получился бы при $r \to 0$, т. е. при сведении обоих ядер в одну точку (например, связь между термами молекулы H_2 и атома He). По этому поводу могут быть без труда получены следующие правила. Из терма «составного» атома со спином S, орбитальным моментом L и четностью P могут получиться при разведении составляющих атомов молекулярные термы со спином, равным S, и моментом относительно оси, равным $\Lambda = 0, 1, \dots, L$, причем для каждого из этих значений Λ получается по одному терму. Четность молекулярного терма совпадает с четностью P атомного терма (g при $P = +1$ и u при $P = -1$). Молекулярный терм с $\Lambda = 0$ будет Σ^+-термом, если $(-1)^L P = +1$, или Σ^--термом, если $(-1)^L P = -1$.

Задачи

1. Определить возможные термы молекул H_2, N_2, O_2, Cl_2, которые могут получиться при соединении атомов в нормальных состояниях.

Решение. Согласно изложенным в тексте правилам находим следующие возможные термы:

молекула H_2 (атомы в состояниях ^2S): $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$;

» N_2 (» » » ^4S): $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^7\Sigma_u^+$;

» Cl_2 (» » » ^2P): $2^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$, $2^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^3\Delta_u$;

» O_2 (» » » ^3P): $2^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$, $2^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Pi_u$, $^3\Pi_g$, $^3\Delta_u$, $2^5\Sigma_g^+$, $^5\Sigma_u^-$, $^5\Pi_g$, $^5\Pi_u$, $^5\Delta_g$

(цифры перед символом терма указывают число термов данного типа, если это число превышает единицу).

2. То же для молекул HCl, CO.

Р е ш е н и е. При соединении различных атомов существенна также и четность их состояний. Согласно формуле (31.6) находим, что нормальные состояния атомов H, O, C четны, а атомов Cl — нечетны (электронные конфигурации атомов — см. табл. 3). По изложенным в тексте правилам находим

молекула HCl (атомы в состояниях $^2S_g, {}^2P_u$): $^{1,3}\Sigma^+, {}^{1,3}\Pi$;

» CO (» » » $^3P_g {}^3P_g$): $2^{1,3,5}\Sigma^+$, $^{1,3,5}\Sigma^-$, $2^{1,3,5}\Pi$, $^{1,3,5}\Delta$.

§ 81. Валентность

Свойство атомов соединяться друг с другом, образуя молекулу, описывается с помощью понятия о *валентности*. Каждому атому приписывается определенная валентность и при соединении атомов их валентности должны взаимно насыщаться, т. е. каждой валентной связи атома должна соответствовать валентная связь другого атома. Например, в молекуле метана CH_4 четыре валентные связи четырехвалентного атома углерода насыщаются валентными связями четырех одновалентных атомов водорода. Приступая к физическому истолкованию валентности, начнем с простейшего примера — соединения двух атомов водорода в молекулу H_2.

Рассмотрим два атома водорода, находящихся в основном состоянии (^2S). При их сближении может получиться система, находящаяся в молекулярном состоянии $^1\Sigma_g^+$ или $^3\Sigma_u^+$. Синглетный терм соответствует антисимметричной спиновой волновой функции, а триплетный терм — симметричной функции. Координатная же волновая функция, напротив, у терма $^1\Sigma$ симметрична, а у терма $^3\Sigma$ антисимметрична. Очевидно, что основным термом молекулы H_2 может быть только терм $^1\Sigma$. Действительно, антисимметричная волновая функция $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ($\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ — радиусы-векторы обоих электронов) во всяком случае обладает узлами (она обращается в нуль при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$), а потому не может относиться к наиболее низкому состоянию системы.

Численный расчет показывает, что электронный терм $^1\Sigma$ действительно имеет глубокий минимум, соответствующий образованию устойчивой молекулы H_2. В состоянии же $^3\Sigma$ энергия $U(r)$ монотонно падает с увеличением расстояния между ядрами, что соответствует взаимному отталкиванию обоих атомов H[1]) (рис. 29).

[1]) Мы отвлекаемся здесь от сил ван-дер-ваальсового притяжения между атомами (см. § 89). Существование этих сил означает наличие минимума

Таким образом, в основном состоянии полный спин молекулы водорода равен нулю, $S = 0$. Оказывается, что этим свойством обладают молекулы практически всех химически устойчивых соединений элементов главных групп. Среди неорганических молекул исключение представляют двухатомные молекулы O_2 (основное состояние $^3\Sigma$) и NO (основное состояние $^2\Pi$) и трехатомные молекулы NO_2, ClO_2 (полный спин $S = 1/2$). Что касается элементов промежуточных групп, то они обладают особыми свойствами, о которых речь будет идти ниже, после того как мы изучим валентные свойства элементов главных групп.

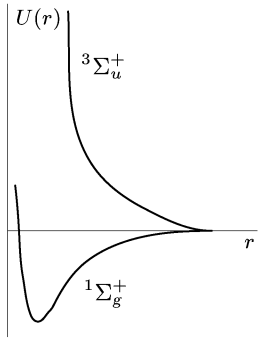


Рис. 29

Способность атомов соединяться друг с другом связана, таким образом, с их спином (*W. Heitler, H. London*, 1927). Соединение происходит так, чтобы спины атомов взаимно скомпенсировались. В качестве количественной характеристики способности атомов к взаимному соединению удобно пользоваться целым числом — удвоенным спином атома. Это число совпадает с химической валентностью атома. При этом надо иметь в виду, что один и тот же атом может обладать различной валентностью в зависимости от того, в каком состоянии он находится.

Рассмотрим с этой точки зрения элементы главных групп периодической системы. Элементы первой группы (первый столбец в табл. 3, группа щелочных металлов) обладают в нормальном состоянии спином $S = 1/2$, и соответственно их валентность равна единице. Возбужденное состояние с бóльшим спином может быть получено только за счет возбуждения электрона из заполненной оболочки. Соответственно этому, эти состояния находятся настолько высоко, что возбужденный атом не может образовать устойчивую молекулу [1]).

Атомы элементов второй группы (второй столбец в табл. 3, группа щелочноземельных металлов) обладают в нормальном состоянии спином $S = 0$. Поэтому в нормальном состоянии эти атомы не могут вступать в химические соединения. Однако сравнительно близко к основному состоянию расположено

(расположенного на больших расстояниях) и на кривой $U(r)$ терма $^3\Sigma$. Этот минимум, однако, очень неглубок по сравнению с минимумом на кривой $^1\Sigma$ и в масштабе рис. 29 вообще не был бы заметен.

[1]) Об элементах Cu, Ag, Au — см. в конце этого параграфа.

возбужденное, имеющее в незаполненной оболочке конфигурацию sp вместо s^2 и полный спин $S = 1$. Валентность атома в этом состоянии равна 2; это и есть основная валентность элементов второй группы.

Элементы третьей группы обладают в нормальном состоянии электронной конфигурацией s^2p со спином $S = 1/2$. Однако путем возбуждения электрона из заполненной s-оболочки получается возбужденное состояние с конфигурацией sp^2 и спином $S = 3/2$, расположенное близко к нормальному. Соответственно этому, элементы этой группы ведут себя и как одновалентные, и как трехвалентные. При этом первые элементы этой группы (B, Al) ведут себя только как трехвалентные. Наклонность к проявлению валентности 1 растет с увеличением атомного номера, и Tl ведет себя уже в равной степени как одновалентный и трехвалентный элемент (например, в соединениях TlCl и $TlCl_3$). Это связано с тем, что в первых элементах группы энергетическое преимущество большей энергии связи в соединениях трехвалентного элемента (по сравнению с соединениями одновалентного элемента) преобладает над энергией возбуждения атома.

В элементах четвертой группы основное состояние имеет конфигурацию s^2p^2 со спином 1, а близкое к нему возбужденное состояние — конфигурацию sp^3 со спином 2. Этим состояниям соответствуют валентности 2 и 4. Как и в третьей группе, первые элементы четвертой группы (C, Si) проявляют в основном высшую валентность (исключение представляет, например, соединение CO), а склонность к проявлению низшей валентности возрастает с увеличением атомного номера.

В атомах элементов пятой группы основное состояние обладает конфигурацией s^2p^3 и спином $S = 3/2$, так что соответствующая валентность равна трем. Возбужденное состояние с бóльшим спином может получиться только путем перехода одного из электронов в оболочку со следующим значением главного квантового числа. Ближайшее такое состояние имеет конфигурацию sp^3s' и спин $S = 5/2$ (символом s' мы условно обозначаем здесь s-состояние электрона с главным квантовым числом, на единицу бóльшим, чем в состоянии s). Хотя энергия возбуждения этого состояния сравнительно велика, но все же возбужденный атом может вступить в устойчивое соединение. Соответственно этому, элементы пятой группы ведут себя как трех- и пятивалентные (так, азот в NH_3 трехвалентен, а в HNO_3 — пятивалентен).

В шестой группе элементов в основном состоянии (конфигурация s^2p^4) спин равен 1, так что атом двухвалентен. Возбуждение одного из p-электронов приводит к состоянию s^2p^3s' со спином 2, а возбуждение еще одного s-электрона приводит к со-

стоянию $sp^3s'p'$ со спином 3. В обоих возбужденных состояниях атом может вступать в устойчивые молекулы, проявляя соответственно валентности 4 и 6. При этом первый элемент шестой группы (кислород) проявляет только валентность 2, а следующие элементы группы проявляют также и высшие валентности (так, сера в H_2S, SO_2, SO_3 соответственно двух-, четырех- и шестивалентна).

В седьмой группе (группа галоидов) в основном состоянии (конфигурация s^2p^5, спин $S = 1/2$) атомы одновалентны. Они могут, однако, вступать в устойчивые соединения и в возбужденных состояниях с конфигурациями s^2p^4s', $s^2p^3s'p'$, $sp^3s'p'^2$ со спинами, соответственно равными 3/2, 5/2, 7/2, что соответствует валентностям 3, 5, 7. При этом первый элемент группы (F) всегда одновалентен, а следующие элементы проявляют также и высшие валентности (так, хлор в HCl, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ соотственно одно-, трех-, пяти- и семивалентен).

Наконец, атомы элементов группы благородных газов обладают в основном состоянии полностью заполненными оболочками (так что спин $S = 0$), а их энергии возбуждения велики. Соответственно этому, валентность равна нулю и эти элементы химически инертны[1]).

По поводу всех этих рассуждений необходимо сделать следующее общее замечание. Утверждение о том, что атом входит в молекулу с валентностью, свойственной его возбужденному состоянию, отнюдь не означает, что при разведении атомов на большие расстояния мы непременно получим возбужденный атом. Оно означает лишь, что распределение электронной плотности в молекуле таково, что вокруг ядра данного атома оно близко к электронному распределению в изолированном возбужденном атоме. Предел же, к которому стремится электронное распределение при увеличении расстояния между ядрами, может при этом соответствовать невозбужденным атомам.

---

[1]) Некоторые из них все же образуют устойчивые соединения (с фтором, кислородом). Возможно, что эти валентности связаны с переходом электронов из внешней заполненной оболочки в энергетически сравнительно близкие незаполненные f- (или d-) состояния.

Упомянем также о своеобразном эффекте притяжения, возникающем при взаимодействии атома благородного газа с возбужденным атомом того же элемента. Этот эффект связан с удвоением числа возможных состояний, получающихся при сведении двух одинаковых атомов, находящихся в различных состояниях (см. § 80). Переход возбуждения от одного атома к другому заменяет в этом случае обменное взаимодействие, приводящее к обычной валентности. Примером такой молекулы является молекула He_2. Такого же типа связь имеет место в молекулярных ионах, состоящих из двух одинаковых атомов (например, H_2^+).

При соединении атомов в молекулу заполненные электронные оболочки атомов мало меняются. Распределение же электронной плотности в незаполненных оболочках может существенно измениться. В наиболее резко выраженных случаях так называемой *гетерополярной связи* все валентные электроны переходят от одних атомов к другим, так что можно сказать, что молекула состоит из ионов с зарядами, равными (в единицах e) их валентности. Элементы первой группы электроположительны — в гетерополярных соединениях они отдают электроны, образуя положительные ионы. При переходе к следующим группам электроположительность постепенно падает, переходя в электроотрицательность, в наибольшей степени присущую элементам седьмой группы. По поводу гетерополярности надо сделать такое же замечание, которое было сделано выше о возбужденных атомах в молекуле. Если молекула гетерополярна, то это отнюдь не означает, что при разведении атомов мы непременно получим два иона. Так, из молекулы CsF мы действительно получили бы ионы Cs^+ и F^-, но молекула NaF дает в пределе нейтральные атомы Na и F (поскольку сродство фтора к электрону больше ионизационного потенциала цезия, но меньше ионизационного потенциала натрия).

В противоположном предельном случае так называемой *гомеополярной связи* атомы в молекуле остаются в среднем нейтральными. Гомеополярные молекулы, в противоположность гетерополярным, не обладают значительным дипольным моментом. Разница между гетеро- и гомеополярными типами связи чисто количественная, и могут осуществляться все переходные случаи.

Перейдем теперь к элементам промежуточных групп. Элементы групп палладия и платины по характеру своих валентных свойств мало отличаются от элементов главных групп. Разница заключается в том, что благодаря сравнительно глубокому расположению d-электронов в атоме они слабее взаимодействуют с другими атомами в молекуле. В результате этого среди соединений этих элементов относительно часто встречаются «ненасыщенные» соединения с молекулами, обладающими отличным от нуля спином (фактически не превышающим $1/2$). Каждый из элементов может проявлять различные валентности, причем они могут отличаться здесь и на единицу, а не только на два, как у элементов главных групп (где изменение валентности связано с возбуждением какого-либо электрона с компенсированным спином, в результате чего освобождаются сразу спины пары электронов).

Элементы группы редких земель характеризуются наличием незаполненной f-оболочки. f-электроны расположены гораздо

глубже d-электронов и в связи с этим вовсе не принимают участия в валентности. Таким образом, валентность редкоземельных элементов определяется только s- и p-электронами незаполненных оболочек [1]). Надо, однако, иметь в виду, что при возбуждении атома f-электроны могут переходить в s- и p-состояния, увеличивая тем самым валентность на единицу. Поэтому и редкоземельные элементы проявляют валентности, отличающиеся на единицу (фактически все они трех- и четырехвалентны).

Своеобразное положение занимают элементы группы актиния. Ac и Th вообще не содержат f-электронов, а в их валентности участвуют d-электроны; поэтому по своим химическим свойствам они аналогичны элементам групп палладия и платины, а не редкоземельным элементам. Что касается урана, то хотя в нормальном состоянии атом U содержит f-электроны, но в соединениях у него тоже нет f-электронов. Наконец, атомы элементов Np, Pu, Am, Cm сохраняют f-электроны и в соединениях, но участвующие в валентности электроны и у них являются s- и d-электронами. В этом смысле они гомологичны урану. Максимальное возможное число «неспаренных» s- и d-электронов равно соответственно 1 и 5; поэтому максимальная валентность элементов группы актиния равна шести (между тем как максимальная валентность редкоземельных элементов, с участвующими в валентности s- и p-электронами, равна $1 + 3 = 4$).

Элементы группы железа занимают по своим валентным свойствам промежуточное положение между редкоземельными элементами и элементами групп палладия и платины. В их атомах d-электроны расположены сравнительно глубоко и в целом ряде соединений вовсе не принимают участия в валентной связи. В этих соединениях, следовательно, элементы группы железа ведут себя подобно редкоземельным элементам. Сюда относятся соединения ионного типа (например, $FeCl_2$, $FeCl_3$), в которые атом металла входит в виде простого катиона. Подобно редкоземельным элементам, элементы группы железа в этих соединениях могут проявлять самые различные валентности.

Другим типом соединений элементов группы железа являются так называемые *комплексные* соединения. Они характеризуются тем, что атом промежуточного элемента входит в молекулу не в виде простого иона, а составляет часть сложного, комплексного, иона (например, ион MnO_4^- в $KMnO_4$, ион $Fe(CN)_6^{----}$ в $K_4Fe(CN)_6$). В таких комплексных ионах атомы

[1]) d-электроны, имеющиеся в незаполненых оболочках атомов некоторых из редкоземельных элементов, несущественны, так как фактически эти атомы всегда вступают в соединение в таких возбужденных состояниях, в которых d-электронов нет.

расположены ближе друг к другу, чем в простых ионных соединениях, и в них d-электроны принимают участие в валентной связи. Соответственно этому, в комплексных соединениях элементы группы железа ведут себя подобно элементам групп палладия и платины.

Наконец, необходимо оговорить, что элементы Cu, Ag, Au, отнесенные в § 73 к главным группам, в ряде соединений ведут себя как промежуточные. Эти элементы способны проявлять валентность, превышающую единицу, за счет перехода электронов из d-оболочки в близкую по энергии p-оболочку (например, у Cu из $3d$ в $4p$). В таких соединениях атомы имеют незаполненную d-оболочку и ведут себя как промежуточные (Cu — как элементы группы Fe, а Ag, Au — как элементы группы Pd и Pt).

З а д а ч а

Определить электронные термы молекулярного иона H_2^+, получающегося при соединении атома водорода в нормальном состоянии с ионом H^+, при больших (по сравнению с боровским радиусом) расстояниях R между ядрами (*Л. Д. Ландау*, 1961; *C. Herring*, 1961) [1].

Р е ш е н и е. Эта задача, по своей постановке, аналогична задаче 3 § 50: вместо двух одномерных потенциальных ям мы имеем здесь две трехмерные ямы (вокруг двух ядер) с общей аксиальной симметрией относительно линии, соединяющей ядра. Уровень $E_0 = -1/2$ (основной уровень атома водорода) [2]) расщепляется на два уровня $U_g(R)$ и $U_u(R)$ (термы $^2\Sigma_g^+$ и $^2\Sigma_u^+$), отвечающих электронным волновым функциям

$$\psi_{g,u}(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(x,y,z) \pm \psi_0(-x,y,z)],$$

симметричной и антисимметричной относительно плоскости $x = 0$, делящей пополам расстояние между ядрами (находящимися в точках $x = \pm R/2$ на оси x). Здесь $\psi_0(x,y,z)$ — волновая функция электрона в одной из потенциальных ям. Полностью аналогично тому, как это было сделано в задаче 3 § 50, получим

$$U_{g,u}(R) - E_0 = \mp \iint \psi_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial x}\, dy\, dz, \tag{1}$$

где интегрирование производится по плоскости $x = 0$ [3].

---

[1]) Решение аналогичной задачи для молекулы H_2 — см. *Л. П. Горьков, Л. П. Питаевский*// ДАН СССР. 1963. Т. 151. С. 822; *C. Herring, M. Flicker*// Phys. Rev. 1964. V. 134A. P. 362 (при этом во второй статье исправлена допущенная в первой вычислительная ошибка).

[2]) В этой задаче пользуемся атомными единицами.

[3]) Подчеркнем, что искомый эффект определяется, таким образом, областью расстояний, на которых электрон одинаково взаимодействует с обоими ядрами.

Функцию ψ_0 (соответствующую движению, скажем, вокруг ядра 1, находящегося в точке $x = R/2$) ищем в виде

$$\psi_0 = \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-r_1}, \tag{2}$$

где a — медленно меняющаяся функция (в атоме водорода было бы $a = 1$). Функция ψ_0 должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$\frac{1}{2}\Delta\psi + \left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{R} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\psi = 0 \tag{3}$$

(r_1, r_2 — расстояния электрона от ядер 1 и 2); в качестве полной энергии электрона в этом уравнении стоит разность $E_0 - 1/R$, так как само E_0 содержит в себе также и энергию $1/R$ кулонова отталкивания ядер.

Поскольку функция ψ_0 быстро убывает при удалении от оси x, в интеграле (1) существенна лишь область малых (по сравнению с R) значений y, z. При $y, z \ll R$ подстановка (2) в (3) дает

$$\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{a}{R/2 + x} - \frac{a}{R} = 0$$

(мы пренебрегли вторыми производными медленно меняющейся функции a и положили $r_2 \approx R/2 + x$). Решение этого уравнения, обращающееся в единицу при $x \to R/2$ (т. е. вблизи ядра 1), есть

$$a = \frac{2R}{R + 2x} \exp\left(\frac{x}{R} - \frac{1}{2}\right).$$

Формула (1) дает теперь

$$U_{g,u} - E_0 = \mp\frac{4}{\pi e} \int\limits_{R/2}^{\infty} e^{-2r_1} \cdot 2\pi r_1\, dr_1 = \mp 2Re^{-R-1}.$$

Величина расщепления [1])

$$U_g - U_u = -4Re^{-R-1}. \tag{4}$$

На достаточно больших расстояниях это экспоненциально убывающее выражение становится меньше эффекта второго приближения по дипольному взаимодействию атома H с ионом H^+. Поскольку поляризуемость атома водорода в нормальном состоянии равна $9/2$ (см. (77.9)), а поле иона H^+ есть $\mathcal{E} = 1/R^2$, соответствующая энергия взаимодействия равна $-9/(4R^4)$ и с ее учетом

$$U_{g,u}(R) - E_0 = \mp 2Re^{-R-1} - \frac{9}{4R^4}. \tag{5}$$

Второй член сравнивается с первым лишь при $R = 10{,}8$. Укажем также, что терм $U_u(R)$ имеет при $R = 12{,}6$ минимум, равный $-5{,}8 \cdot 10^5$ ат. ед. ($-1{,}6 \cdot 10^{-3}$ эВ) [2]).

[1]) Аналогичный результат для молекулы H_2 (см. указанные выше статьи): $U_g - U_u = -1{,}64R^{5/2}e^{-2R}$.

[2]) Этот минимум, связанный с ван-дер-ваальсовыми силами, очень неглубок по сравнению с минимумом терма $U_g(R)$, соответствующего нормальному состоянию устойчивого иона H_2^+; этот основной минимум находится при $R = 2{,}0$ и составляет $-0{,}60$ ат. ед. ($-16{,}3$ эВ).

§ 82. Колебательная и вращательная структуры синглетных термов двухатомной молекулы

Как уже указывалось в начале этой главы, большая разница в массах ядер и электронов дает возможность разделить задачу об определении энергетических уровней молекулы на две части. Сначала определяются уровни энергии системы электронов при неподвижных ядрах как функции расстояния между последними (электронные термы). Вслед за тем можно рассмотреть движение ядер при заданном электронном состоянии; это сводится к тому, что ядра рассматриваются как частицы, взаимодействующие друг с другом по закону $U_n(r)$, где U_n — соответствующий электронный терм. Движение молекулы складывается из ее поступательного перемещения как целого и из движения ядер относительно их центра инерции. Поступательное движение не представляет, разумеется, интереса, и мы можем считать центр инерции неподвижным.

Для удобства изложения рассмотрим сначала электронные термы, в которых полный спин S молекулы равен нулю (синглетные термы). Задача об относительном движении двух частиц (ядер), взаимодействующих по закону $U(r)$, сводится к задаче о движении одной частицы с массой M (приведенная масса обеих частиц) в центрально-симметричном поле $U(r)$. (Буквой $U(r)$ мы обозначаем энергию рассматриваемого электронного терма.) Задача же о движении в центрально-симметричном поле $U(r)$ сводится в свою очередь к задаче об одномерном движении в поле с эффективной энергией, равной сумме $U(r)$ и центробежной энергии.

Обозначим через $\mathbf{K}$ полный момент импульса молекулы, складывающийся из орбитального момента электронов $\mathbf{L}$ и момента вращения ядер. Тогда оператор центробежной энергии ядер будет

$$B(r)(\widehat{\mathbf{K}} - \widehat{\mathbf{L}})^2,$$

где введено обозначение

$$B(r) = \frac{\hbar^2}{2Mr^2}, \tag{82.1}$$

принятое в теории двухатомных молекул. Усреднив эту величину по электронному состоянию (при заданном r), мы получим центробежную энергию как функцию r, которая и должна войти в эффективную потенциальную энергию $U_K(r)$. Таким образом,

$$U_K(r) = U(r) + B(r)\overline{(\mathbf{K} - \mathbf{L})^2}, \tag{82.2}$$

где черта обозначает указанное усреднение.

Произведем усреднение для состояния, в котором молекула обладает определенным значением квадрата полного момента $\mathbf{K}^2 = K(K+1)$ (K — целое число) и определенным значением проекции электронного момента на ось молекулы (ось z): $L_z = \Lambda$. Раскрыв скобки в (82.2), имеем

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1) - 2B(r)\overline{\mathbf{L}}\mathbf{K} + B(r)\overline{\mathbf{L}^2}. \qquad (82.3)$$

Последний член зависит только от электронного состояния и не содержит вовсе квантового числа K; этот член можно просто включить в энергию $U(r)$. Покажем, что то же самое относится и к предпоследнему члену.

Вспомним, что если проекция момента на какую-либо ось имеет определенное значение, то вдоль этой же оси направлено и среднее значение всего вектора момента (см. замечание в конце § 27). Обозначим через $\mathbf{n}$ единичный вектор вдоль оси z: $\overline{\mathbf{L}} = \Lambda\mathbf{n}$. Далее, в классической механике момент вращения системы из двух частиц (ядер) равен $[\mathbf{rp}]$, где $\mathbf{r} = r\mathbf{n}$ — радиус-вектор между обеими частицами, а $\mathbf{p}$ — импульс их относительного движения; эта величина перпендикулярна к направлению $\mathbf{n}$. В квантовой механике то же самое будет относиться и к оператору момента вращения ядер: $(\widehat{\mathbf{K}} - \widehat{\mathbf{L}})\mathbf{n} = 0$ или $\widehat{\mathbf{K}}\mathbf{n} = \widehat{\mathbf{L}}\mathbf{n}$. Из равенства операторов следует, конечно, и равенство их собственных значений, а поскольку $\mathbf{nL} = L_z = \Lambda$, то и

$$\mathbf{Kn} = \Lambda. \qquad (82.4)$$

Таким образом, в предпоследнем члене в (82.3) величина $\overline{\mathbf{L}}\mathbf{K} = \mathbf{n}\mathbf{K}\Lambda = \Lambda^2$, т. е. не зависит от K. С новым определением функции $U(r)$ можно написать окончательно эффективную потенциальную энергию в виде

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1). \qquad (82.5)$$

Заметим также, что из равенства $K_z = \Lambda$ следует, что при заданном значении Λ квантовое число K может пробегать лишь значения

$$K \geqslant \Lambda. \qquad (82.6)$$

Решая одномерное уравнение Шредингера с потенциальной энергией (82.5), мы получим ряд энергетических уровней. Условимся нумеровать эти уровни (при каждом данном K) в порядке их возрастания номером v, пробегающим значения $v{=}0, 1, 2, \ldots$; $v = 0$ соответствует наиболее низкому уровню. Таким образом, движение ядер приводит к расщеплению каждого электронного терма на ряд уровней, характеризующихся значениями двух квантовых чисел K и v.

Число этих уровней (для данного электронного терма) может быть как конечным, так и бесконечным. Если электронное состояние таково, что в пределе $r \to \infty$ молекула превращается в два изолированных нейтральных атома, то потенциальная энергия $U(r)$ (а с нею и $U_K(r)$) стремится при $r \to \infty$ к постоянному предельному значению $U(\infty)$ (сумма энергий двух изолированных атомов) быстрее, чем $1/r^2$ (см. § 89). Число уровней в таком поле конечно (см. § 18); фактически оно, правда, оказывается у молекул очень большим. Уровни распределены при этом таким образом, что для каждого данного значения K имеется определенное число уровней (отличающихся значениями v), причем число уровней с одинаковыми K уменьшается с увеличением K, пока не достигается такое значение K, при котором вообще больше нет уровней.

Если же при $r \to \infty$ молекула распадается на два иона, то на больших расстояниях $U(r) - U(\infty)$ переходит в энергию притяжения ионов по закону Кулона ($\sim 1/r$). В таком поле имеется бесконечное число уровней, сгущающихся по мере приближения к предельному значению $U(\infty)$. Отметим, что для большинства молекул в нормальном состоянии имеет место первый случай; лишь сравнительно небольшое число молекул дает при разведении ядер ионы.

Зависимость энергетических уровней от квантовых чисел не может быть полностью вычислена в общем виде. Такое вычисление возможно лишь для сравнительно слабо возбужденных уровней, лежащих не слишком высоко над основным уровнем [1]). Этим уровням соответствуют небольшие значения квантовых чисел K и v. Именно с такими уровнями обычно приходится иметь дело при изучении молекулярных спектров, и потому они представляют особый интерес.

Движение ядер в слабо возбужденных состояниях можно характеризовать как малые колебания относительно положения равновесия. Соответственно этому, можно разложить $U(r)$ в ряд по степеням разности $\xi = r - r_e$, где r_e — значение r, при котором $U(r)$ имеет минимум. Поскольку $U'(r_e) = 0$, то, с точностью до членов второго порядка, имеем $U(r) = U_e + M\omega_e^2\xi^2/2$, где $U_e = U(r_e)$, а ω_e — частота колебаний. Во втором члене в (82.5) — центробежной энергии — достаточно положить $r = r_e$, так как он уже содержит малую величину $K(K+1)$. Таким образом, имеем

$$U_K(r) = U_e + B_e K(K+1) + M\omega_e^2\xi^2/2, \tag{82.7}$$

[1]) Речь идет везде об уровнях, получающихся из одного и того же заданного электронного терма.

где $B_e = \hbar^2/(2Mr_e^2) = \hbar^2/2I$ — так называемая *ротационная постоянная* ($I = Mr_e^2$ — момент инерции молекулы).

Первые два члена в (82.7) — постоянные, а третий соответствует одномерному гармоническому осциллятору. Поэтому можно сразу написать для искомых уровней энергии

$$E = U_e + B_e K(K+1) + \hbar\omega_e\Big(v + \frac{1}{2}\Big). \tag{82.8}$$

Таким образом, в рассматриваемом приближении энергетические уровни складываются из трех независимых частей:

$$E = E^{el} + E^r + E^v. \tag{82.9}$$

Первый член ($E^{el} = U_e$) — электронная энергия (включая энергию кулонова взаимодействия ядер при $r = r_e$). Второй член

$$E^r = B_e K(K+1) \tag{82.10}$$

— *вращательная* (или ротационная) энергия, связанная с вращением молекулы [1]). Наконец, третий член

$$E^v = \hbar\omega_e\Big(v + \frac{1}{2}\Big) \tag{82.11}$$

— энергия колебаний ядер внутри молекулы. Число v нумерует, в соответствии с принятым определением, уровни с данным K в порядке их возрастания; это число называют *колебательным* (или вибрационным) квантовым числом.

При данной форме кривой потенциальной энергии $U(r)$ частота ω_e обратно пропорциональна $\sqrt{M}$. Поэтому и интервалы ΔE^v между колебательными уровнями пропорциональны $1/\sqrt{M}$. Интервалы ΔE^r между вращательными уровнями содержат в знаменателе момент инерции I, т. е. пропорциональны $1/M$. Интервалы же ΔE^{el} между электронными уровнями,

[1]) Волновая функция, описывающая вращение двухатомной молекулы (без спина) в основном совпадает с волновой функцией симметричного волчка (§ 103). В отличие от волчка, вращение молекулы описывается всего двумя углами ($\alpha \equiv \varphi$, $\beta \equiv \theta$), определяющими направление ее оси. Вращательная волновая функция отличается от (103.8) отсутствием множителя $e^{ik\gamma}/\sqrt{2\pi}$, а также обозначением квантовых чисел. Поскольку в силу (82.4) число Λ совпадает с проекцией полного момента $\mathbf{K}$ на ось молекулы (ось ζ в § 103), то надо заменить обозначения $J, M, k \to K, M, \Lambda$ (где теперь $M = K_z$). Таким образом,

$$\psi_{\text{вр}}(\varphi,\theta) = i^K\sqrt{\frac{2K+1}{4\pi}}D^{(K)}_{\Lambda M}(\varphi,\theta,0).$$

как и сами эти уровни, не содержат M вовсе. Поскольку m/M (m — масса электрона) есть малый параметр теории двухатомных молекул, то мы видим, что

$$\Delta E^{el} \gg \Delta E^{v} \gg \Delta E^{r}. \tag{82.12}$$

Эти неравенства отражают своеобразный характер распределения энергетических уровней молекулы. Колебательное движение ядер расщепляет электронные термы на сравнительно близко расположенные друг от друга уровни. Эти уровни испытывают в свою очередь еще более тонкое расщепление под влиянием вращательного движения молекулы [1]).

В следующих приближениях разделение энергии на независимые колебательную и вращательную части оказывается уже невозможным; появляются вращательно-колебательные члены, содержащие одновременно K и v. Вычисляя последовательные приближения, мы получили бы уровни E в виде разложения в ряд по степеням квантовых чисел K и v.

Вычислим здесь следующее после (82.8) приближение. Для этого надо продолжить разложение $U(r)$ по степеням ξ до членов четвертого порядка (ср. задачу об ангармоничном осцилляторе в § 38). Соответственно разложение центробежной энергии производим до членов с ξ^2. Тогда получаем

$$U_K(r) = U_e + \frac{M\omega_e^2}{2}\xi^2 + \frac{\hbar^2}{2Mr_e^2}K(K+1) - a\xi^3 + b\xi^4 - \\ - \frac{\hbar^2}{Mr_e^3}K(K+1)\xi + \frac{3\hbar^2}{2Mr_e^4}K(K+1)\xi^2. \tag{82.13}$$

Вычисляем теперь поправку к собственным значениям (82.8), рассматривая четыре последних члена в (82.13) как оператор возмущения. При этом для членов с ξ^2 и ξ^4 достаточно ограничиться первым приближением теории возмущений, а для членов с ξ и ξ^3 надо вычислить второе приближение, так как диагональные матричные элементы от ξ к ξ^3 тождественно исчезают. Все нужные для вычисления матричные элементы вычислены

[1]) Для примера укажем значения U_e, $\hbar\omega_e$ и B_e (в электрон-вольтах) для нескольких молекул:

	H_2	N_2	O_2
$-U_e$	4,7	7,5	5,2
$\hbar\omega_e$	0,54	0,29	0,20
$10^3 B_e$	7,6	0,25	0,18

в § 23 и в задаче 3 § 38. В результате вычисления получается выражение, которое принято записывать в виде

$$E = E^{el} + \hbar\omega_e\Big(v+\frac{1}{2}\Big) - x_e\hbar\omega_e\Big(v+\frac{1}{2}\Big)^2 + \\ + B_v K(K+1) - D_e K^2(K+1)^2, \quad (82.14)$$

где

$$B_v = Bv - \alpha_e\Big(v+\frac{1}{2}\Big) \equiv B_0 - \alpha_e v. \quad (82.15)$$

Постоянные x_e, B_e, α_e, D_e связаны с постоянными, входящими в (82.14), следующими соотношениями:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2I}, \quad D_e = \frac{4B_e^3}{\hbar^2\omega_e^2}, \\ \alpha_e = \frac{6B_e^2}{\hbar\omega_e}\Big(\frac{\alpha\hbar}{M\omega_e^2}\sqrt{\frac{2}{MBe}} - 1\Big), \quad (82.16) \\ x_e = \frac{3}{2\hbar\omega_e}\Big(\frac{\hbar}{M\omega_e}\Big)^2\Big(\frac{5}{2}\frac{a^2}{M\omega_e^2} - b\Big).$$

Не зависящие от v и K члены включены в E^{el}.

З а д а ч а

Оценить точность приближения, приводящего к разделению электронного и ядерного движения в двухатомной молекуле.

Р е ш е н и е. Полный гамильтониан молекулы представим в виде $\widehat{H} = \widehat{T}_r + \widehat{H}_{el}$, где $\widehat{T}_r = \widehat{\mathbf{p}}^2/2M$ — оператор кинетической энергии относительного движения ядер ($\widehat{\mathbf{p}} = -i\hbar\partial/\partial\mathbf{r}$; $\mathbf{r}$ — вектор расстояния между ядрами; M — их приведенная масса). Гамильтониан же $\widehat{H}_{el}$ включает в себя операторы кинетической энергии электронов, потенциальную энергию их кулонова взаимодействия друг с другом и с ядрами, а также энергию кулонова взаимодействия ядер [1]). Решение уравнения Шредингера

$$\widehat{H}\psi = (\widehat{T}_r + \widehat{H}_{el})\psi = E\psi \quad (1)$$

ищем в виде

$$\psi = \sum_m \chi_m(\mathbf{r})\varphi_m(q,r), \quad (2)$$

[1]) Гамильтониан $\widehat{H}$ относится к системе отсчета, в которой покоится центр инерции всей молекулы ($\mathbf{P}_n + \mathbf{P}_e = 0$, где $\mathbf{P}_n$ — суммарный импульс двух ядер, а $\mathbf{P}_e$ — суммарный импульс электронов). В нем, однако, уже опущен член, отвечающий кинетической энергии движения центра инерции ядер: $\widehat{\mathbf{P}}_n^2/2(M_1+M_2) = \mathbf{p}_e^2/2(M_1+M_2)$. Этот член заведомо мал в отношении m/M по сравнению с кинетической энергией электронов.

где функции $\varphi_m(q,r)$ — ортонормированные решения уравнения

$$\widehat{H}_{el}\varphi_m(q,r) = U_m(r)\varphi_m(q,r) \tag{3}$$

(q обозначает совокупность координат электронов); $U_m(r)$ — собственные значения гамильтониана $\widehat{H}_{el}$, зависящие от r как от параметра. Подставив (2) в уравнение (1), умножив его слева на $\varphi_n^*(q,r)$ и проинтегрировав по dq, получим

$$\left[\frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2M} + V''_{nn} + U_n(r) - E\right]\chi_n(\mathbf{r}) = -{\sum_m}'(\widehat{V}'_{nm} + V''_{nm})\chi_m(r), \tag{4}$$

где

$$\widehat{V}'_{nm} = \frac{1}{M}\mathbf{p}_{nm}\widehat{\mathbf{p}}, \quad V''_{nm} = \frac{1}{2M}(\mathbf{p}^2)_{nm},$$

а $\mathbf{p}_{nm} = \int \varphi_n^*\widehat{\mathbf{p}}\varphi_m\, dq$ и $(\mathbf{p}^2)_{nm}$ — матричные элементы по отношению к электронным волновым функциям; диагональный элемент $\mathbf{p}_{nn}$ обращается в нуль в силу соображений симметрии.

Электронные функции φ_n существенно меняются лишь на протяжении расстояний порядка атомных; поэтому их дифференцирование по $\mathbf{r}$ не вносит большого параметра M/m (m — масса электрона). Величина V''_{nn}, следовательно, мала по сравнению с $U_n(r)$ в отношении m/M и может быть опущена. Если рассматривать члены в правой части выражения (4) как малое возмущение, то в нулевом приближении функции $\chi_n(\mathbf{R})$ даются решениями уравнения

$$\left[\frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2M} + U_n(r)\right]\chi_{nv} = E_{nv}\chi_{nv}, \tag{5}$$

описывающего движение ядер в поле $U_n(r)$ (v — квантовые числа этого движения). Условие применимости теории возмущений состоит в требовании

$$|\langle nv'|\widehat{V}'_{nm} + V''_{nm}|mv\rangle| \ll |E_{nv'} - E_{mv}|.$$

В правой части неравенства стоят разности энергий, относящихся к разным электронным термам; эти величины — нулевого порядка по параметру малости m/M. Слева стоят матричные элементы по отношению к ядерным волновым функциям. Член с $\widehat{V}''_{nm}$ содержит m/M и заведомо мал. В матричном элементе от $\widehat{V}'_{nm}$ оператор $\widehat{\mathbf{p}}$, действуя на функцию χ_{mv}, умножает ее на величину порядка импульса ядер. Если ядра совершают малые колебания, то их импульс $\sim\sqrt{M\hbar\omega_e}$; поскольку в то же время частота ω_e обратно пропорциональна $\sqrt{M}$, то матричный элемент $\langle nv'|V'_{nm}|mv\rangle$ — порядка малости $(m/M)^{3/4}$.

§ 83. Мультиплетные термы. Случай *a*

Перейдем теперь к вопросу о классификации молекулярных уровней с отличным от нуля спином S. В нулевом приближении, при полном пренебрежении релятивистскими эффектами, энергия молекулы, как и всякой вообще системы частиц, не зависит от направления спина (спин «свободен»), что приводит к

$(2S+1)$-кратному вырождению уровней. При учете же релятивистских взаимодействий вырожденные уровни расщепляются, в результате чего энергия становится зависящей от величины проекции спина на ось молекулы. О релятивистских взаимодействиях в молекулах мы будем говорить как о взаимодействии *спин–ось*. Основную роль в нем играет (как и у атомов) взаимодействие спинов с орбитальным движением электронов [1]).

Характер и классификация молекулярных уровней существенно зависят от относительной роли, которую играют взаимодействие спина с орбитальным движением, с одной стороны, и вращение молекулы — с другой. Роль последнего характеризуется расстояниями между соседними вращательными уровнями. Соответственно этому надо рассмотреть два предельных случая. В одном из них энергия взаимодействия спин–ось велика по сравнению с разностями вращательных уровней, а в другом — мала. Первый случай принято называть *случаем* (или типом связи) a, а второй — *случаем* b (*F. Hund*, 1933).

Чаще всего встречается случай a. Исключение представляют Σ-термы, у которых в основном имеет место случай b, поскольку эффект взаимодействия спин–ось для них мал (см. ниже) [2]). Для других термов случай b иногда встречается у самых легких молекул соответственно тому, что взаимодействие спин–ось здесь сравнительно слабо, а расстояния между вращательными уровнями велики (момент инерции мал).

Разумеется, возможны также и промежуточные между a и b случаи. Надо также иметь в виду, что одно и то же электронное состояние может при изменении вращательного квантового числа непрерывным образом перейти из случая a в случай b. Это связано с тем, что расстояния между соседними вращательными уровнями возрастают при увеличении вращательного квантового числа и потому при больших его значениях могут стать большими по сравнению с энергией связи спин–ось (случай b), даже если для низких вращательных уровней имел место случай a.

В случае a классификация уровней в принципе мало отличается от классификации термов с равным нулю спином. Сначала рассматриваем электронные термы при неподвижных ядрах, т. е. пренебрегая полностью вращением; наряду с проекцией Λ

[1]) Помимо взаимодействий спин–орбита и спин–спин существует еще взаимодействие спина и орбитального движения электронов с вращением молекулы. Однако эта часть взаимодействия очень мала, ее рассмотрение может представлять интерес лишь для термов со спином $S = 1/2$ (см. § 81).

[2]) Особый случай представляет нормальный электронный терм молекулы O_2 (терм $^3\Sigma$). Для него имеет место тип связи, промежуточный между a и b (см. задачу 3 к § 84).

орбитального момента электронов надо теперь рассматривать проекцию полного спина на ось молекулы; эту проекцию обозначают буквой Σ[1]), она пробегает значения S, $S-1$, ..., $-S$. Мы условимся считать Σ положительной, когда направление проекции спина совпадает с направлением орбитального момента относительно оси (напомним, что Λ обозначает абсолютную величину последнего). Величины Λ и Σ складываются в полный момент импульса электронов относительно оси молекулы:

$$\Omega = \Lambda + \Sigma; \tag{83.1}$$

он пробегает значения $\Lambda+S, \Lambda+S-1, \ldots, \Lambda-S$. Таким образом электронный терм с орбитальным моментом Λ расщепляется на $2S+1$ термов, отличающихся значениями Ω (об этом расщеплении говорят, как и в случае атомных термов, как о тонкой структуре или мультиплетном расщеплении электронных уровней). Значение Ω указывают в виде нижнего индекса у символа терма; так, при $\Lambda=1$, $S=1/2$ получаем термы $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$.

Учет движения ядер приводит для каждого из этих термов к возникновению колебательной и вращательной структур. Различные вращательные уровни характеризуются значениями квантового числа J — полного момента молекулы, включающего в себя орбитальный и спиновый моменты электронов и момент вращения ядер[2]). Это число пробегает целые значения, начиная от $|\Omega|$:

$$J \geqslant |\Omega| \tag{83.2}$$

(очевидное обобщение правила (82.6)).

Выведем количественные формулы, определяющие молекулярные уровни в случае *a*. Прежде всего рассмотрим тонкую структуру электронного терма. При изучении тонкой структуры атомных термов в § 72 мы пользовались формулой (72.4), согласно которой среднее значение взаимодействия спин–орбита пропорционально проекции полного спина атома на вектор орбитального момента. Совершенно аналогично, взаимодействие спин–ось в двухатомной молекуле (усредненное по электронному состоянию при данном расстоянии r между ядрами) пропорционально проекции Σ полного спина молекулы на ее ось, так что мы можем написать расщепленный электронный терм в виде

$$U(r) + A(r)\Sigma,$$

[1]) Не смешивать с символом термов с $\Lambda=0$!

[2]) Обозначение $\mathbf{K}$ остается, как это принято, за полным моментом молекулы без учета ее спина. В случае *a* квантового числа K не существует, так как момент $\mathbf{K}$ не сохраняется даже приближенно.

где $U(r)$ — энергия исходного (нерасщепленного) терма, а $A(r)$ — некоторая функция от r; эта функция зависит от исходного терма (в частности, от значения Λ), но не зависит от Σ. Поскольку обычно пользуются квантовым числом Ω, а не Σ, то вместо $A\Sigma$ удобнее писать $A\Omega$; эти выражения отличаются на величину $A\Lambda$, которую можно включить в $U(r)$. Таким образом, имеем для электронного терма выражение

$$U(r) + A(r)\Omega. \tag{83.3}$$

Отметим, что компоненты расщепленного терма оказываются равноудаленными друг от друга — расстояние между соседними компонентами (со значениями Ω, отличающимися на единицу) равно $A(r)$ и не зависит от Ω.

Легко видеть из общих соображений, что для Σ-термов величина A равна нулю. Для этого произведем операцию изменения знака времени. При этом энергия должна остаться неизменной, состояние же молекулы изменится в том отношении, что направление орбитального и спинового момента относительно оси переменится на противоположное. В энергии $A(r)\Sigma$ изменяется знак Σ, и для того, чтобы она осталась неизменной, необходимо, чтобы и $A(r)$ изменила знак. Если $\Lambda \neq 0$, то отсюда нельзя сделать никаких заключений относительно значения величины $A(r)$, поскольку последняя зависит от орбитального момента, который сам меняет знак. Если же $\Lambda = 0$, то можно во всяком случае утверждать, что $A(r)$ не изменится, а следовательно, должна тождественно обращаться в нуль. Таким образом, для Σ-термов взаимодействие спин–орбита в первом приближении не приводит к расщеплению; расщепление (пропорциональное Σ^2) появилось бы лишь при учете этого взаимодействия во втором приближении или взаимодействия спин–спин в первом приближении и потому сравнительно мало́. С этим связан упоминавшийся уже факт, что для Σ-термов обычно имеет место случай b.

После того как определено мультиплетное расщепление, можно учесть вращение молекулы как возмущение совершенно аналогично выводу, произведенному в начале предыдущего параграфа. Момент вращения ядер получается из полного момента вычитанием орбитального момента и спина электронов. Поэтому оператор центробежной энергии теперь имеет вид

$$B(r)(\widehat{\mathbf{J}} - \widehat{\mathbf{L}} - \widehat{\mathbf{S}})^2.$$

Усреднив эту величину по электронному состоянию и складывая с (83.3), получим искомую эффективную потенциальную

энергию $U_J(r)$:

$$U_J(r) = U(r) + A(r)\Omega + B(r)\overline{(\mathbf{J}-\mathbf{L}-\mathbf{S})^2} =$$
$$= U(r) + A(r)\Omega + B(r)[\mathbf{J}^2 - 2\mathbf{J}\overline{(\mathbf{L}+\mathbf{S})} + \overline{\mathbf{L}^2} + 2\overline{\mathbf{LS}} + \overline{\mathbf{S}^2}].$$

Собственное значение $\mathbf{J}^2$ есть $J(J+1)$. Далее, по тем же соображениям, что и в § 82, имеем

$$\overline{\mathbf{L}} = \mathbf{n}\Lambda, \quad \overline{\mathbf{S}} = \mathbf{n}\Sigma, \tag{83.4}$$

а также $(\widehat{\mathbf{J}} - \widehat{\mathbf{L}} - \widehat{\mathbf{S}})\mathbf{n} = 0$, откуда для собственных значений получим

$$\mathbf{J}\mathbf{n} = (\mathbf{L}+\mathbf{S})\mathbf{n} = \Lambda + \Sigma = \Omega. \tag{83.5}$$

Подставив эти значения, находим

$$U_J(r) = U(r) + A(r)\Omega + B(r)[J(J+1) - 2\Omega^2 + \overline{\mathbf{L}^2} + 2\overline{\mathbf{LS}} + \overline{\mathbf{S}^2}].$$

Усреднение по электронному состоянию производится с помощью волновых функций нулевого[1]) приближения. Но в этом приближении величина спина сохраняется; поэтому $\mathbf{S}^2 = S(S+1)$. Волновая же функция есть произведение спиновой функции на координатную; поэтому усреднение моментов $\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$ производится независимо друг от друга, и мы получаем

$$\overline{\mathbf{LS}} = \Lambda\mathbf{n}\overline{\mathbf{S}} = \Lambda\Sigma.$$

Наконец, среднее значение квадрата орбитального момента $\mathbf{L}^2$ не зависит от спина и представляет собой некоторую характерную для данного (нерасщепленного) электронного терма функцию от r. Все члены, представляющие собой функции от r, не зависящие от J и Σ, могут быть включены в $U(r)$, а член, пропорциональный Σ (или, что то же, Ω), можно включить в выражение $A(r)\Omega$. Таким образом, получаем для эффективной потенциальной энергии формулу

$$U_J(r) = U(r) + A(r)\Omega + B(r)[J(J+1) - 2\Omega^2]. \tag{83.6}$$

Уровни энергии молекулы могут быть получены отсюда тем же способом, как и в § 82 из формулы (82.5). Разложив $U(r)$ и $A(r)$ в ряд по степеням ξ и сохранив в разложении $U(r)$ члены до второго порядка включительно, а в разложении второго и третьего членов — только члены нулевого порядка, получим уровни энергии в виде

$$E = U_e + A_e\Omega + \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + B_e[J(J+1) - 2\Omega^2], \tag{83.7}$$

[1]) Нулевого как по эффекту вращения молекулы, так и по взаимодействию спин–ось.

где $A_e = A(r_e)$, B_e — постоянные, характерные для данного (нерасщепленного) электронного терма. Продолжая разложение дальше, мы получили бы еще ряд членов более высоких степеней по квантовым числам; мы не станем выписывать их здесь.

§ 84. Мультиплетные термы. Случай b

Перейдем теперь к случаю b. Здесь эффект вращения молекулы преобладает над мультиплетным расщеплением. Поэтому в первую очередь мы должны рассмотреть эффект вращения, пренебрегая взаимодействием спин–ось, а уже затем последнее должно быть учтено как возмущение.

У молекулы со «свободным» спином сохраняется не только полный момент $\mathbf{J}$, но и сумма $\mathbf{K}$ орбитального момента электронов и момента вращения ядер, связанная с $\mathbf{J}$ посредством

$$\mathbf{J} = \mathbf{K} + \mathbf{S}. \tag{84.1}$$

Квантовое число K отличает различные состояния вращающейся молекулы со свободным спином, получающиеся из данного электронного терма. Эффективная потенциальная энергия $U_K(r)$ в состоянии с данным значением K определяется, очевидно, той же формулой (82.5), что и для термов с $S = 0$:

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1), \tag{84.2}$$

где K пробегает значения $\Lambda, \Lambda+1, \ldots$

Включение взаимодействия спин–ось приводит к расщеплению каждого терма, вообще говоря, на $2S+1$ термов (или на $2K+1$, если $K < S$), отличающихся значениями полного момента J [1]). Согласно общему правилу сложения моментов число J пробегает (при данном K) значения от $K+S$ до $|K-S|$:

$$|K-S| \leqslant J \leqslant K+S. \tag{84.3}$$

Для вычисления энергии расщепления (в первом приближении теории возмущений) надо определить среднее значение оператора энергии взаимодействия спин–ось по состоянию нулевого (по этому взаимодействию) приближения. В рассматриваемом случае это означает усреднение как по электронному состоянию, так и по вращению молекулы (при заданном r). В результате первого усреднения получается оператор вида $A(r)\mathbf{n}\widehat{\mathbf{S}}$, пропорциональный проекции оператора спина на ось молекулы.

[1]) В случае b проекция $\mathbf{nS}$ спина на ось молекулы не имеет определенного значения, так что квантового числа Σ (и Ω) не существует.

Далее, усредним этот оператор по вращению молекулы, причем считаем направление вектора спина произвольным; тогда $\overline{\mathbf{n}\widehat{\mathbf{S}}} = \overline{\mathbf{n}}\widehat{\mathbf{S}}$. Среднее значение $\overline{\mathbf{n}}$ есть вектор, который в силу соображений симметрии должен иметь то же направление, что и «вектор» $\widehat{\mathbf{K}}$ — единственный вектор, характеризующий вращение молекулы. Таким образом, можно написать

$$\overline{\mathbf{n}} = \text{const} \cdot \widehat{\mathbf{K}}.$$

Коэффициент пропорциональности легко определить, умножив обе части этого равенства на $\widehat{\mathbf{K}}$ и заметив, что собственные значения $\mathbf{nK} = \Lambda$ (см. (82.4)), $\mathbf{K}^2 = K(K+1)$. Таким образом,

$$\overline{\mathbf{n}\widehat{\mathbf{S}}} = \frac{\Lambda}{K(K+1)}\widehat{\mathbf{K}}\widehat{\mathbf{S}}.$$

Наконец, собственное значение произведения $\mathbf{KS}$, согласно общей формуле (31.3), равно

$$\mathbf{KS} = \frac{1}{2}[J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)]. \tag{84.4}$$

В результате мы приходим к следующему выражению для искомого среднего значения энергии взаимодействия спин–ось:

$$A(r)\frac{\Lambda}{2K(K+1)}[J(J+1) - S(S+1) - K(K+1)] = \\ = A(r)\frac{\Lambda}{2K(K+1)}(J-S)(J+S+1) - \frac{1}{2}A(r)\Lambda.$$

Это выражение должно быть прибавлено к энергии (84.2). При этом член $(1/2)A(r)\Lambda$, как не зависящий от K и J, может быть включен в $U(r)$, так что окончательно для эффективной потенциальной энергии получаем выражение

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1) + A(r)\Lambda\frac{(J-S)(J+S+1)}{2K(K+1)}. \tag{84.5}$$

Разложение по степеням $\xi = r - r_e$ приводит обычным образом к выражению для уровней энергии молекулы в случае b:

$$E = U_e + \hbar\omega_e(v+1/2) + B_eK(K+1) + A_e\Lambda\frac{(J-S)(J+S+1)}{2K(K+1)}. \tag{84.6}$$

Как уже указывалось в предыдущем параграфе, у Σ-термов взаимодействие спин–орбита не приводит в первом приближении к мультиплетному расщеплению и для определения тонкой структуры надо учесть взаимодействие спин–спин, оператор

которого квадратичен по спинам электронов. Нас интересует сейчас не самый этот оператор, а результат его усреднения по электронному состоянию молекулы, подобно тому как это было сделано для оператора взаимодействия спин–орбита. Из соображений симметрии очевидно, что искомый усредненный оператор должен быть пропорционален квадрату проекции полного спина молекулы на ось, т. е. может быть написан в виде

$$\alpha(r)(\widehat{\mathbf{S}}\mathbf{n})^2, \tag{84.7}$$

где $\alpha(r)$ — опять некоторая характерная для данного электронного терма функция расстояния r (симметрия допускает также член, пропорциональный $\widehat{\mathbf{S}}^2$; он не представляет, однако, интереса, так как абсолютная величина спина есть просто постоянная). Мы не станем здесь останавливаться на выводе громоздкой общей формулы для расщепления, обусловливаемого оператором (84.7); в задаче 1 к этому параграфу приведен вывод формулы для триплетных Σ-термов.

Особый случай представляют дублетные Σ-термы. Согласно теореме Крамерса (§ 60) у системы частиц с полным спином $S = 1/2$ двукратное вырождение непременно остается даже при полном учете внутренних релятивистских взаимодействий в системе. Поэтому $^2\Sigma$-термы остаются нерасщепленными даже при учете (в любом приближении) взаимодействий как спин–орбита, так и спин–спин.

Расщепление получилось бы здесь лишь при учете релятивистского взаимодействия спина с вращением молекулы; этот эффект очень мал. Усредненный оператор этого взаимодействия должен, очевидно, иметь вид $\gamma\widehat{\mathbf{K}}\widehat{\mathbf{S}}$, и его собственные значения определяются формулой (84.4), в которой надо положить $S = 1/2$, $J = K \pm 1/2$. В результате получим для $^2\Sigma$-термов формулу

$$E = U_e + \hbar\omega_e(v + 1/2) + B_eK(K + 1) \pm (\gamma/2)(K + 1/2) \tag{84.8}$$

(в U_e мы включили постоянную — $\gamma/4$).

Задачи

1. Определить мультиплетное расщепление $^3\Sigma$-терма в случае b (*H. Kramers*, 1929).

Решение. Искомое расщепление определяется оператором (84.7), который должен быть усреднен по вращению молекулы. Пишем его в виде $\alpha_e n_i n_k \widehat{S}_i \widehat{S}_k$, где обозначено $\alpha_e = \alpha(r_0)$. Поскольку $\mathbf{S}$ — сохраняющийся вектор, то усредняться должно только произведение $n_i n_k$. Согласно аналогичной формуле, полученной в задаче к § 29, имеем

$$\overline{n_i n_k} = -\frac{\widehat{K}_i\widehat{K}_k + \widehat{K}_k\widehat{K}_i}{(2K-1)(2K+3)} + \ldots;$$

здесь не выписаны члены (пропорциональные δ_{ik}), которые дали бы в энергии вклад, не зависящий от J и потому не приводящий к интересующему нас расщеплению. Таким образом, расщепление определяется оператором

$$-\frac{\alpha_e}{(2K-1)(2K+3)}\widehat{S}_i\widehat{S}_k(\widehat{K}_i\widehat{K}_k+\widehat{K}_k\widehat{K}_i).$$

Поскольку $\widehat{\mathbf{S}}$ коммутативен с $\widehat{\mathbf{K}}$, то

$$\widehat{S}_i\widehat{S}_k\widehat{K}_i\widehat{K}_k=\widehat{S}_i\widehat{K}_i\widehat{S}_k\widehat{K}_k=(\mathbf{SK})^2,$$

где собственное значение $\mathbf{SK}$ дается формулой (84.4). Далее, имеем

$$\widehat{S}_i\widehat{S}_k\widehat{K}_k\widehat{K}_i=\widehat{S}_i\widehat{S}_k\widehat{K}_i\widehat{K}_k+i\widehat{S}_i\widehat{S}_k e_{kil}\widehat{K}_l=$$
$$=(\mathbf{SK})^2-(1/2)(\widehat{S}_i\widehat{S}_k-\widehat{S}_k\widehat{S}_i)ie_{ikl}\widehat{K}_l=$$
$$=(\mathbf{SK})^2+(1/2)e_{ikl}e_{ikm}\widehat{S}_m\widehat{K}_l=(\mathbf{SK})^2+\mathbf{SK}.$$

Трем компонентам E_K триплета ${}^3\Sigma(S=1)$ соответствуют $J=K$, $K\pm1$. Для интервалов между этими компонентами получим значения

$$E_{K+1}-E_K=-\alpha_e\frac{K+1}{2K+3},\quad E_{K-1}-E_K=-\alpha_e\frac{K}{2K-1}.$$

2. Определить энергию дублетного терма (с $\Lambda\neq0$) для случаев, промежуточных между a и b (*E. Hill, J. van Vleck*, 1928).

Р е ш е н и е. Поскольку вращательная энергия и энергия взаимодействия спин–ось предполагаются одного порядка величины, то их надо рассматривать в теории возмущений одновременно, так что оператор возмущения имеет вид [1])

$$\widehat{V}=B_e\widehat{\mathbf{K}}^2+A_e\mathbf{n}\widehat{\mathbf{S}}.$$

В качестве волновых функций нулевого приближения удобно пользоваться волновыми функциями состояний, в которых имеют определенное значение моменты K и J (т. е. функции случая b). Поскольку для дублетного терма $S=1/2$, то при данном J квантовое число K может иметь значения $K=J\pm1/2$. Для составления секулярного уравнения надо вычислить матричные элементы $\langle nSKJ|V|nSK'J\rangle$ (n обозначает совокупность квантовых чисел, определяющих электронный терм), где K, K' принимают указанные значения. Матрица оператора $\widehat{\mathbf{K}}^2$ диагональна (диагональные элементы равны $K(K+1)$). Матричные же элементы от $(\mathbf{nS})$ вычисляются с помощью общей формулы (109.5) (в которой роль j_1, j_2, J играют S, K, J); приведенные матричные элементы от $\mathbf{n}$ даются формулами (87.4). В результате вычисления получим секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix} B_e(J+1/2)(J+3/2)-A_e\dfrac{\Lambda}{2J+1}-E^{(1)} & \dfrac{A_e}{2J+1}\sqrt{(J+1/2)^2-\Lambda^2} \\ \dfrac{A_e}{2J+1}\sqrt{(J+1/2)^2-\Lambda^2} & B_e(J+1/2)(J-1/2)+A_e\dfrac{\Lambda}{2J+1}-E^{(1)} \end{vmatrix}=0.$$

[1]) Усреднение по колебаниям должно быть произведено до усреднения по вращению. Поэтому мы заменили (ограничиваясь первыми членами разложения по ξ) функции $B(r)$ и $A(r)$ значениями B_e, A_e. Невозмущенные уровни энергии: $E^{(0)}=U_e+\hbar\omega_e(v+1/2)$.

Решив это уравнение и сложив $E^{(1)}$ с невозмущенной энергией, получим

$$E = U_e + \hbar\omega_e(v+1/2) + B_eJ(J+1) \pm \sqrt{B_e^2(J+1/2)^2 - A_eB_e\Lambda + A_e^2/4}$$

(в U_e включена постоянная $B_e/4$). Случаю a соответствует $A_e \gg B_eJ$, а случаю b — обратное неравенство.

3. Определить интервалы между компонентами триплетного уровня $^3\Sigma$ в случае, промежуточном между a и b.

Р е ш е н и е. Как и в задаче 2, вращательная энергия и энергия взаимодействия спин–спин рассматриваются в теории возмущений одновременно. Оператор возмущения имеет вид

$$\widehat{V} = B_e\widehat{\mathbf{K}}^2 + \alpha_e(\mathbf{n}\widehat{\mathbf{S}})^2.$$

В качестве волновых функций нулевого приближения пользуемся функциями случая b. Матричные элементы $\langle K|\mathbf{nS}|K'\rangle$ (все индексы, по которым матрица диагональна, опускаем) вычисляем снова по формулам (109.5) и (87.4), на этот раз с $\Lambda = 0$, $S = 1$. Отличными от нуля будут элементы вида

$$\langle J|\mathbf{nS}|J-1\rangle = \sqrt{\frac{J+1}{2J+1}}, \quad \langle J|\mathbf{nS}|J+1\rangle = \sqrt{\frac{J}{2J+1}}.$$

При данном J число K может иметь значения $K = J$, $J \pm 1$. Для матричных элементов $\langle K|V|K'\rangle$ находим

$$\langle J|V|J\rangle = B_eJ(J+1) + \alpha_e, \quad \langle J-1|V|J-1\rangle = B_e(J-1)J + \alpha_e\frac{J+1}{2J+1},$$

$$\langle J+1|V|J+1\rangle = B_e(J+1)(J+2) + \alpha_e\frac{J}{2J+1},$$

$$\langle J-1|V|J+1\rangle = \langle J+1|V|J-1\rangle = \alpha_e\sqrt{\frac{J(J+1)}{2J+1}}.$$

Мы видим, что между состояниями с $K = J$ и состояниями с $K = J \pm 1$ нет переходов. Поэтому один из уровней есть просто $E_1 = \langle J|V|J\rangle$. Два других (E_2, E_3) получаются в результате решения квадратного секулярного уравнения, составленного из матричных элементов для переходов между состояниями $J \pm 1$. Интересуясь лишь относительным расположением компонент триплета, вычтем из всех трех энергий $E_{1,2,3}$ постоянную α_e. В результате получим

$$E_1 = B_eJ(J+1),$$

$$E_{2,3} = B_e(J^2+J+1) - \frac{\alpha_e}{2} \pm \sqrt{B_e^2(2J+1)^2 - \alpha_eB_e + (\alpha_e^2/4)}.$$

В случае b (α мало), рассматривая три уровня с одинаковыми K и различными J ($J = K$, $K \pm 1$), получим снова формулы, найденные в задаче 1.

§ 85. Мультиплетные термы. Случаи c и d

Кроме случаев связи a и b и промежуточных между ними, существуют также и другие типы связи. Происхождение этих типов заключается в следующем. Возникновение квантового

числа Λ связано, в конечном итоге, с электрическим взаимодействием обоих атомов в молекуле, приводящим к аксиальной симметрии задачи об определении электронных термов (об этом взаимодействии в молекуле говорят, как о связи орбитального момента с осью). Мерой величины этого взаимодействия являются расстояния между термами с различными значениями Λ. Во всем предыдущем это взаимодействие молчаливо предполагалось настолько сильным, что эти расстояния велики как по сравнению с интервалами в мультиплетном расщеплении, так и по сравнению с интервалами вращательной структуры термов. Существуют, однако, и обратные случаи, когда взаимодействие орбитального момента с осью сравнимо или даже мало по сравнению с другими эффектами; в таких случаях, разумеется, нельзя говорить, ни в каком приближении, о сохранении проекции орбитального момента на ось, так что число Λ теряет смысл.

Если связь орбитального момента с осью мала по сравнению со связью спин–орбита, то говорят о *случае c*. Он осуществляется в молекулах, содержащих атом редкоземельного элемента. Эти атомы характеризуются наличием f-электронов с некомпенсированными моментами; их взаимодействие с осью молекулы ослаблено в связи с глубоким расположением f-электронов в атоме. Промежуточные между *a* и *c* типы связи встречаются в молекулах, состоящих из тяжелых атомов.

Если связь орбитального момента с осью мала по сравнению с интервалами вращательной структуры, то говорят о *случае d*. Этот случай встречается для высоких (с большими J) вращательных уровней некоторых электронных термов самых легких молекул (H_2, He_2). Эти термы характеризуются наличием в молекуле сильно возбужденного электрона, взаимодействие которого с остальными электронами (или, как говорят, с «остовом» молекулы) настолько слабо, что его орбитальный момент не квантуется вдоль оси молекулы (между тем как остов обладает определенным моментом $\Lambda_{\text{ост}}$ относительно оси).

При увеличении расстояния r между ядрами взаимодействие атомов ослабляется и в конце концов становится малым по сравнению с взаимодействием спин–орбита в атомах. Поэтому рассматривая электронные термы при достаточно больших r, мы будем иметь дело со случаем *c*. Это обстоятельство надо иметь в виду при выяснении соответствия между электронными термами молекулы и состояниями атомов, получающимися при $r \to \infty$.

В § 80 мы рассматривали это соответствие, пренебрегая взаимодействием спин-орбита. При учете же тонкой структуры термов возникнет дополнительно вопрос о соответствии между значениями J_1 и J_2 полных моментов изолированных атомов

и значениями квантового числа Ω молекулы. Мы приведем здесь результаты, не повторяя рассуждений, вполне аналогичных применявшимся в § 80.

Если молекула состоит из различных атомов, то возможные значения Ω [1]), получающиеся при соединении атомов с моментами J_1 и J_2 ($J_1 \geqslant J_2$), определяются той же схемой (80.1), в которой надо вместо L_1, L_2 писать J_1, J_2, а вместо Λ подставить $|\Omega|$. Разница состоит только в том, что при полуцелом $J_1 + J_2$ наименьшее значение $|\Omega|$ будет не нулем, как указано в схеме, а $1/2$. При целом же $J_1 + J_2$, имеется $2J_2 + 1$ термов с $\Omega = 0$, для которых (как и для Σ-термов при пренебрежении тонкой структурой) возникает вопрос об их знаке. Если J_1 и J_2 — оба полуцелые, то число $(2J_2+1)$ четно, и имеется равное количество термов, которые мы обозначаем условно как 0^+ и 0^-. Если же J_1 и J_2 — оба целые, то $J_2 + 1$ термов будут 0^+, а J_2 будут 0^- (если $(-1)^{J_1+J_2} P_1 P_2 = 1$), или наоборот (если $(-1)^{J_1+J_2} P_1 P_2 = -1$).

Если молекула состоит из одинаковых атомов, находящихся в различных состояниях, то результирующие молекулярные состояния те же, что и в случае различных атомов, с той лишь разницей, что общее число термов удваивается, причем каждый терм входит один раз как четный, а другой раз — как нечетный.

Наконец, если молекула состоит из одинаковых атомов, находящихся в одинаковых состояниях (с моментами $J_1 = J_2 \equiv J$), то общее число состояний остается тем же, что и в случае различных атомов, а их распределение по четности таково, что

если	J	целое,	Ω четно:	$N_g = N_u + 1$,
»	J	»,	Ω нечетно:	$N_g = N_u$,
»	J	полуцелое,	Ω четно:	$N_u = N_g$,
»	J	»,	Ω нечетно:	$N_u = N_g + 1$.

При этом все 0^+-термы четны, а все 0^--термы нечетны.

По мере сближения ядер связь типа c переходит обычно в связь типа a [2]). При этом может иметь место следующая интересная ситуация.

Как уже говорилось, терм с $\Lambda = 0$ относится к случаю b; с точки же зрения классификации случая a это значит, что уровням мультиплета с различными значениями Ω (и одинаковым $\Lambda = 0$) соответствует одинаковая энергия. Но такие уровни

[1]) При сложении двух полных моментов атомов J_1 и J_2 в результирующий момент Ω знак Ω, очевидно, несуществен.

[2]) Соответствие между классификацией термов типа a и типа c не может быть произведено в общем виде. Оно требует конкретного рассмотрения кривых потенциальной энергии с учетом правила непересекаемостн уровней одинаковой симметрии (§ 79).

могут возникать при сближении атомов, находящихся в различных состояниях тонкой структуры.

Таким образом, может оказаться, что различным парам атомных состояний тонкой структуры соответствует один и тот же молекулярный терм. Аналогичная ситуация может иметь место для таких термов с $\Omega = 0$, которые переходят при сближении ядер в молекулярный терм с $\Lambda \neq 0$ (и соответственно $\Sigma = -\Lambda$); такие уровни получаются двукратно вырожденными, поскольку термам 0^+ и 0^- (которые могут возникать из различных пар атомных состояний) в случае a соответствует одинаковая энергия[1]).

§ 86. Симметрия молекулярных термов

В § 78 мы уже рассмотрели некоторые свойства симметрии термов двухатомной молекулы. Эти свойства характеризовали поведение волновых функций при преобразованиях, не затрагивающих координат ядер. Так, симметрия молекулы по отношению к отражению в плоскости, проходящей через ее ось, приводит к различию между Σ^+- и Σ^--термами; симметрия по отношению к изменению знака координат всех электронов (для молекулы из одинаковых атомов)[2]) приводит к разделению термов на четные и нечетные.

Эти свойства симметрии характеризуют электронные термы и одинаковы у всех вращательных уровней, относящихся к одному и тому же электронному терму.

Далее, состояния молекулы (как и всякой вообще системы частиц — см. § 30) характеризуются своим поведением по отношению к инверсии — одновременному изменению знака координат всех электронов и ядер.

В связи с этим все термы молекулы делятся на *положительные* — волновые функции которых не меняются при изменении знака координат электронов и ядер, и *отрицательные* — волновые функции которых меняют знак при инверсии[3]).

При $\Lambda \neq 0$ каждый терм двукратно вырожден соответственно двум возможным направлениям момента относительно оси

[1]) Мы пренебрегаем здесь так называемым Λ-удвоением (см. § 88).

[2]) Начало координат предполагается выбранным на оси молекулы, посредине между обоими ядрами.

[3]) Мы придерживаемся принятой терминологии. Она неудачна, так как в случае атома о поведении термов по отношению к операции инверсии говорят как об их четности, а не знаке.

Для Σ-термов не смешивать знак, о котором здесь идет речь, со знаками $+$ и $-$, указываемыми в виде индекса сверху!

молекулы. В результате операции инверсии момент сам по себе не меняет знака, но зато меняется на обратное направление оси молекулы (атомы меняются местами!), а потому меняется на обратное и направление момента Λ относительно молекулы. Поэтому две волновые функции, относящиеся к данному уровню энергии, преобразуются друг через друга, и из них можно всегда составить линейную комбинацию, инвариантную по отношению к инверсии, и комбинацию, меняющую при этом преобразовании знак. Таким образом, мы получим для каждого терма два состояния, из которых одно будет положительным, а другое отрицательным. Фактически каждый терм с $\Lambda \neq 0$ все же расщепляется (см. § 88), так что эти два состояния будут соответствовать различным значениям энергии.

Σ-термы требуют особого рассмотрения для определения их знака. Прежде всего ясно, что спин не имеет отношения к знаку терма; операция инверсии затрагивает только координаты частиц, оставляя спиновую часть волновой функции неизменной. Поэтому все компоненты мультиплетной структуры каждого данного терма имеют одинаковый знак. Другими словами, знак терма будет зависеть только от K, но не от J [1]).

Волновая функция молекулы представляет собой произведение электронной и ядерной волновых функций. В § 82 было показано, что в Σ-состоянии движение ядер эквивалентно движению одной частицы с орбитальным моментом K в центрально-симметричном поле $U(r)$. Поэтому можно утверждать, что при изменении знака координат ядерная волновая функция умножается на $(-1)^K$ (см. (30.7)).

Электронная волновая функция характеризует электронный терм, и для выяснения ее поведения при инверсии надо рассмотреть ее в системе координат, жестко связанной с ядрами и вращающейся вместе с ними. Пусть xyz есть неподвижная в пространстве система координат, а $\xi\eta\zeta$ — вращающаяся система координат, в которой молекула как целое неподвижна. Направление осей $\xi\eta\zeta$ зададим таким образом, чтобы ось ζ совпадала с осью молекулы, будучи направлена, скажем, от ядра *1* к ядру *2*, а взаимное расположение положительных направлений осей $\xi\eta\zeta$ должно быть таким же, как и в системе xyz (т. е. если система xyz — правая, то правой должна быть и система $\xi\eta\zeta$). В результате инверсии направление осей xyz меняется на обратное, и система из правой становится левой. При этом и система $\xi\eta\zeta$ должна стать левой. Но ось ζ, будучи жестко связана с ядрами, сохраняет прежнее направление; поэтому надо направление

[1]) Напоминаем, что для Σ-термов обычно имеет место случай b, и потому надо пользоваться квантовыми числами K и J.

какой-либо одной из осей ξ или η изменить на обратное. Таким образом, операция инверсии в неподвижной системе координат эквивалентна в движущейся системе отражению в плоскости, проходящей через ось молекулы. Но при таком отражении электронная волновая функция Σ^+-терма не меняется, а Σ^--терма меняет знак.

Таким образом, знак вращательных компонент Σ^+-терма определяется множителем $(-1)^K$; все уровни с четным K положительны, а с нечетным — отрицательны. Для Σ^--терма знак вращательных уровней определяется множителем $(-1)^{K+1}$ и все уровни с четными K отрицательны, а с нечетными — положительны.

Если молекула состоит из одинаковых атомов[1]), то ее гамильтониан инвариантен также и по отношению ко взаимной перестановке координат обоих ядер. Терм называется симметричным относительно ядер, если его волновая функция не меняется при перестановке ядер, и антисимметричным — если волновая функция меняет знак. Симметрия относительно ядер тесно связана с четностью и знаком терма. Перестановка координат ядер эквивалентна изменению знака координат всех частиц (электронов и ядер) и последующему изменению знака координат только у электронов. Отсюда следует, что если терм четен (нечетен) и в то же время положителен (отрицателен), то он симметричен относительно ядер. Если же терм четен (нечетен) и в то же время отрицателен (положителен), то он антисимметричен относительно ядер.

В конце § 62 была установлена общая теорема о том, что координатная волновая функция системы из двух одинаковых частиц симметрична при четном и антисимметрична при нечетном полном спине системы. Если применить этот результат к двум ядрам молекулы из одинаковых атомов, то мы найдем, что симметрия терма связана с четностью суммарного спина I, получающегося в результате сложения спинов i обоих ядер. Терм симметричен при четном и антисимметричен при нечетном I[2]). В частности, если ядра не обладают спином ($i = 0$), то равно нулю и I; поэтому молекула не будет вовсе иметь антисимметричных термов. Мы видим, что ядерный спин оказывает существенное косвенное влияние на молекулярные термы, хотя его

[1]) Необходимо, чтобы оба атома относились не только к одному и тому же элементу, но и к одному его изотопу

[2]) Имея в виду связь между четностью, знаком и симметричностью термов, заключаем, что при четном суммарном спине ядер I положительные уровни четны, а отрицательные нечетны; при нечетном I — наоборот.

непосредственное влияние (сверхтонкая структура термов) совершенно ничтожно.

Учет спина ядер приводит к дополнительному вырождению уровней. В том же § 62 было подсчитано число состояний с четными и нечетными значениями I, получающихся при сложении двух спинов i. Так, при полуцелом i число состояний с четными I равно $i(2i+1)$, а с нечетными: $(i+1)(2i+1)$. В связи со сказанным выше заключаем, что отношение кратностей g_s, g_a вырождения[1]) симметричного и антисимметричного термов при полуцелом i равно

$$g_s/g_a = i/(i+1) \tag{86.1}$$

При целом же i аналогично найдем, что это отношение равно

$$g_s/g_a = (i+1)/i. \tag{86.2}$$

Мы видели, что знак вращательных компонент терма Σ^+ определяется числом $(-1)^K$. Поэтому, например, вращательные компоненты терма Σ_g^+ при четном K положительны и потому симметричны, а при нечетном K отрицательны и, следовательно, антисимметричны. Имея в виду полученные выше результаты, заключаем, что ядерные статистические веса вращательных компонент уровня Σ_g^+ с последовательными значениями K попеременно меняются в отношении (86.1) или (86.2). Аналогичное положение имеет место для уровней Σ_u^+, а также Σ_g^-, Σ_u^-. В частности, при $i=0$ равны нулю статистические веса уровней с четными K у термов Σ_u^+, Σ_g^- и уровней с нечетными K у термов Σ_g^+, Σ_u^-. Другими словами, в электронных состояниях Σ_u^+, Σ_g^- не существует вращательных состояний с четными K, а в состояниях Σ_g^+, Σ_u^- не существует вращательных состояний с нечетными K.

Ввиду чрезвычайной слабости взаимодействия ядерных спинов с электронами вероятность изменения I очень мала даже при столкновениях молекул. Поэтому молекулы, отличающиеся четностью I и соответственно обладающие только симметричными или только антисимметричными термами, ведут себя практически как различные модификации вещества. Таковы, например, так называемые *орто-* и *параводород*; в молекуле первого спины $i=1/2$ обоих ядер параллельны ($I=1$), а во втором — антипараллельны ($I=0$).

[1]) О кратности вырождения уровня в этой связи часто говорят, как о его *статистическом весе*. Формулы (86.1), (86.2) определяют отношения ядерных статистических весов симметричных и антисимметричных уровней.

§ 87. Матричные элементы для двухатомной молекулы

В этом параграфе приведены некоторые общие формулы для матричных элементов физических величин двухатомной молекулы. Рассмотрим сначала матричные элементы для переходов между состояниями с равным нулю спином.

Пусть $\mathbf{A}$ — некоторая векторная физическая величина, характеризующая молекулу при неподвижных ядрах (например, ее дипольный электрический или магнитный момент). Рассмотрим сначала эту величину в системе координат $\xi\eta\zeta$, вращающейся вместе с молекулой, причем ось ζ совпадает с осью молекулы. Момент импульса молекулы относительно этой системы (т. е. электронный момент $\mathbf{L}$) не сохраняется полностью, но сохраняется его ζ-компонента. Поэтому остаются в силе правила отбора по квантовому числу $L_\zeta = \Lambda$ (совпадающие с правилами отбора по числу M в § 29). Таким образом, отличными от нуля матричными элементами вектора будут

$$\begin{gathered}\langle n'\Lambda|A_\zeta|n\Lambda\rangle, \langle n'\Lambda|A_\xi + iA_\eta|n, \Lambda-1\rangle,\\ \langle n', \Lambda-1|A_\xi - iA_\eta|n\Lambda\rangle\end{gathered} \tag{87.1}$$

(n нумерует электронные термы при заданном Λ).

Если оба терма являются Σ-термами, то надо иметь в виду также и правило отбора, связанное с симметрией по отношению к отражению в плоскости, проходящей через ось молекулы. При таком отражении ζ-компонента обычного (полярного) вектора не меняется, а у аксиального вектора меняется знак. Отсюда следует, что у полярного вектора A_ζ имеет отличные от нуля матричные элементы только для переходов $\Sigma^+ \to \Sigma^+$ и $\Sigma^- \to \Sigma^-$, а у аксиального вектора — для переходов $\Sigma^+ \to \Sigma^-$. О компонентах A_ξ, A_η мы не говорим, так как для них переходы без изменения Λ вообще невозможны.

Если молекула состоит из одинаковых атомов, то имеется еще правило отбора по отношению к четности. Компоненты полярного вектора меняют знак при инверсии. Поэтому его матричные элементы отличны от нуля только для переходов между состояниями различной четности (для аксиального вектора — наоборот). В частности, тождественно исчезают все диагональные матричные элементы компонент полярного вектора.

Вопрос о связи матричных элементов (87.1) с матричными элементами того же вектора в неподвижной системе координат xyz решается общими формулами, полученными ниже (в § 110) для любой аксиально-симметричной физической системы.

После отделения общей для всякого вектора зависимости от квантового числа M_K (z-проекция полного момента импульса

молекулы $\mathbf{K}$) остаются приведенные матричные элементы $\langle n'K'\Lambda'\|A\|nK\Lambda\rangle$. Их связь с матричными элементами (87.1) определяется формулой (110.7) со значением $k = k' = 1$ (отвечающим вектору) и соответствующим изменением обозначений квантовых чисел (напомним, что в силу (82.4) число Λ совпадает с ζ-компонентой полного момента $\mathbf{K}$). Приняв во внимание связь (107.1)между компонентами сферического тензора первого ранга и декартовыми компонентами вектора и взяв значения $3j$-символов из табл. 9 (с. 530), получим следующие формулы для диагональных по Λ матричных элементов:

$$\begin{aligned}\langle n'K\Lambda\|A\|nK\Lambda\rangle &= \Lambda\sqrt{\frac{2K+1}{K(K+1)}}\langle n'\Lambda|A_\zeta|n\Lambda\rangle,\\ \langle n'K-1,\Lambda\|A\|nK\Lambda\rangle &= i\sqrt{\frac{K^2-\Lambda^2}{K}}\langle n'\Lambda|A_\zeta|n\Lambda\rangle\end{aligned} \tag{87.2}$$

и для недиагональных по Λ элементов:

$$\langle n'K\Lambda\|A\|nK,\Lambda-1\rangle = \\ = \left[\frac{(2K+1)(K+\Lambda)(K-\Lambda+1)}{4K(K+1)}\right]^{1/2}\langle n'\Lambda|A_\xi+iA_\eta|n,\Lambda-1\rangle, \tag{87.3}$$

$$\langle n'K\Lambda\|A\|n,K-1,\Lambda-1\rangle = \\ = i\left[\frac{(k+\Lambda)(K+\Lambda-1)}{4K}\right]^{1/2}\langle n'\Lambda|A_\xi+iA_\eta|n,\Lambda-1\rangle,$$

$$\langle n',K-1,\Lambda\|A\|nK,\Lambda-1\rangle = \\ = i\left[\frac{(K-\Lambda)(K-\Lambda+1)}{4K}\right]^{1/2}\langle n'\Lambda|A_\xi+iA_\eta|n,\Lambda-1\rangle.$$

Остальные отличные от нуля элементы получаются из написанных с учетом соотношений эрмитовости для приведенных матричных элементов:

$$\langle nK\Lambda\|A\|n'K'\Lambda'\rangle = \langle n'K'\Lambda'\|A\|nK\Lambda\rangle^*$$

и матричных элементов в системе $\xi\eta\zeta$:

$$\langle n\Lambda|A_\xi - iA_\eta|n'\Lambda'\rangle = \langle n'\Lambda'|A_\xi+iA_\eta|n\Lambda\rangle^*,\\ \langle n\Lambda|A_\zeta|n'\Lambda'\rangle = \langle n'\Lambda'|A_\zeta|n\Lambda\rangle^*.$$

Выпишем особо формулы для матричных элементов вектора $\mathbf{A} = \mathbf{n}$ — единичного вектора вдоль оси молекулы. В этом случае имеем просто $A_\xi = A_\eta = 0$, $A_\zeta = 1$, так что в системе $\xi\eta\zeta$ отличны от нуля только диагональные элементы: $\langle n\Lambda|A_\zeta|n\Lambda\rangle = 1$. Приведенные матричные элементы диагональны по всем индексам, кроме K; выписывая лишь этот индекс, имеем

$$\langle K\|n\|K\rangle = \Lambda\sqrt{\frac{2K+1}{K(K+1)}}, \quad \langle K-1\|n\|K\rangle = i\sqrt{\frac{K^2-\Lambda^2}{K}} \tag{87.4}$$

(*H. Hönl, F. London*, 1925). При $\Lambda = 0$ эти формулы дают

$$\langle K\|n\|K\rangle = 0, \quad \langle K-1\|n\|K\rangle = i\sqrt{K},$$

что как раз соответствует, как и следовало ожидать, матричным элементам единичного вектора при движении в центрально-симметричном поле (см. (29.14)).

Укажем теперь, каким образом должны быть видоизменены полученные формулы для переходов между состояниями с отличным от нуля спином. Здесь существенно, относятся ли состояния к случаю *a* или же к случаю *b*.

Если оба состояния относятся к случаю *a*, формулы меняются по существу лишь в обозначениях. Квантовых чисел K и M_K не существует, а вместо них имеется полный момент J и его z-проекция M_J. Кроме того, добавляются числа S и $\Omega = \Lambda + \Sigma$, так что приведенные матричные элементы записываются как

$$\langle n'J'S'\Omega'\Lambda'\|A\|nJS\Omega\Lambda\rangle.$$

Пусть $\mathbf{A}$ — какой-либо орбитальный (т. е. не зависящий от спина) вектор. Его оператор коммутативен с оператором спина $\widehat{\mathbf{S}}$, так что его матрица диагональна по квантовым числам S и $S_\zeta = \Sigma$, квантовое число $\Omega = \Lambda + \Sigma$ меняется поэтому вместе с Λ (т. е. $\Omega' - \Omega = \Lambda' - \Lambda$). Формулы (87.2)–(87.4) меняются лишь в том отношении, что в матричных элементах добавляются индексы, а в остальных множителях надо заменить K, Λ на J, Ω. Например, вместо первой из формул (87.2) надо писать

$$\langle n'J\Omega\Lambda\|A\|nJ\Omega\Lambda\rangle = \Omega\sqrt{\frac{2J+1}{J(J+1)}}\langle n'\Omega\Lambda|A_\zeta|n\Omega\Lambda\rangle$$

(диагональный индекс S опущен).

Пусть теперь $\mathbf{A} = \mathbf{S}$. Поскольку оператор спина коммутативен с орбитальным моментом, а также с гамильтонианом, его матрица диагональна по n, Λ. Она, однако, не диагональна по S и Σ (или Ω). Матричные элементы компонент A_ξ, A_η, A_ζ для

переходов $S, \Sigma \to S', \Sigma'$ определяются формулами (27.13), в которых надо писать S, Σ вместо L, M. После этого переход к системе координат xyz совершается по формулам (87.2), (87.3) с заменой K, Λ на J, Ω. Таким способом получим, например,

$$\langle J\Omega\|S\|J,\Omega-1\rangle = \left[\frac{(2J+1)(J+\Omega)(J-\Omega+1)}{4J(J+1)}\right]^{1/2} \times$$
$$\times \langle\Omega|S_\xi + iS_\eta|\Omega-1\rangle =$$
$$= \left[\frac{(2J+1)(J+\Omega)(J-\Omega+1)(S+\Sigma)(S-\Sigma+1)}{4J(J+1)}\right]^{1/2} \qquad (87.5)$$

(диагональные индексы n, S, Λ опущены).

Далее, пусть оба состояния относятся к случаю b, а $\mathbf{A}$ — орбитальный вектор. Вычисление матричных элементов производится в два этапа. Сначала рассматриваем вращающуюся молекулу без учета сложения $\mathbf{S}$ и $\mathbf{K}$; матричные элементы диагональны по числу S и определяются теми же формулами (87.2), (87.3). На втором этапе момент K складывается с S в суммарный момент J и переход к новым матричным элементам производится по общим формулам (109.3) (причем роль j_1, j_2, J в этих формулах играют K, S, J). Так, для диагональных по J, K, Λ элементов получим сначала

$$\langle n'JK\Lambda\|A\|nJK\Lambda\rangle =$$
$$= (-1)^{K+J+S+1}(2J+1)\begin{Bmatrix} K & J & S \\ J & K & 1 \end{Bmatrix}\langle n'K\Lambda\|A\|nK\Lambda\rangle$$

и затем, взяв значение $6j$-символа из табл. 10 (с. 542) и приведенный матричный элемент из (87.2), окончательно имеем

$$\langle n'JK\Lambda\|A\|nJK\Lambda\rangle =$$
$$= \lambda\left[\frac{2J+1}{J(J+1)}\right]^{1/2}\frac{J(J+1)+K(K+1)-S(S+1)}{2K(K+1)}\langle n'\Lambda|A_\zeta|n\Lambda\rangle.$$

Вычисление матричных элементов для переходов между состояниями, из которых одно относится к случаю a, другое к случаю b, производится аналогичным образом; мы не станем останавливаться здесь на этом вычислении.

Задачи

1. Определить штарковское расщепление термов для двухатомной молекулы, обладающей постоянным дипольным моментом; терм относится к случаю a.

Р е ш е н и е. Энергия диполя $\mathbf{d}$ в электрическом поле $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ равна $-\mathbf{d}\boldsymbol{\mathcal{E}}$. В силу симметрии очевидно, что дипольный момент двухатомной молекулы направлен по ее оси: $\mathbf{d} = d\mathbf{n}$ (d — постоянная). Выбирая направление поля в качестве оси z, получим оператор возмущения в виде $-dn_z\mathcal{E}$.

Определяя диагональные матричные элементы от n_z согласно выведенным в тексте формулам, находим, что в случае a расщепление уровней определяется формулой [1])

$$\Delta E = -\mathcal{E}dM_J\frac{\Omega}{J(J+1)}.$$

2. То же, но для терма, относящегося к случаю b (причем $\Lambda \neq 0$).

Р е ш е н и е. Тем же способом находим

$$\Delta E = -\mathcal{E}dM_J\Lambda\frac{J(J+1)-S(S+1)+K(K+1)}{2K(K+1)J(J+1)}.$$

3. То же для терма $^1\Sigma$.

Р е ш е н и е. При $\Lambda = 0$ линейный эффект отсутствует, и надо обратиться ко второму приближению теории возмущений. При суммировании в общей формуле (38.10) достаточно оставить лишь члены, соответствующие переходам между вращательными компонентами данного электронного терма (в других членах стоящие в знаменателях разности энергии велики). Таким образом, находим

$$\Delta E = d^2\mathcal{E}^2\left\{\frac{|\langle KM_K|n_z|K-1,M_K\rangle|^2}{E_K-E_{K-1}}+\frac{|\langle KM_K|n_z|K+1,M_K\rangle|^2}{E_K-E_{K+1}}\right\},$$

где $E_K = BK(K+1)$. Простое вычисление приводит к результату

$$\Delta E = \frac{d^2\mathcal{E}^2}{B}\frac{[K(K+1)-3M_K^2]}{2K(K+1)(2K-1)(2K+3)}.$$

§ 88. Λ-удвоение

Двукратное вырождение термов с $\Lambda \neq 0$ (см. § 78) является в действительности приближенным. Оно имеет место лишь постольку, поскольку мы пренебрегаем влиянием вращения молекулы на электронное состояние (а также высшими приближениями по взаимодействию спин–орбита), как это делалось во всей предыдущей теории. Учет взаимодействия между электронным состоянием и вращением приводит к расщеплению терма с $\Lambda \neq 0$ на два близких уровня. Это явление называют Λ-*удвоением* (*E. Hill, J. van Vleck, R. Kronig*, 1928).

[1]) Может показаться, что здесь имеется противоречие с общим утверждением (см. § 76) об отсутствии линейного эффекта Штарка. В действительности, разумеется, такого противоречия нет, так как наличие линейного эффекта связано в данном случае с двукратным вырождением уровней с $\Omega \neq 0$; полученная формула применима поэтому при условии, что энергия штарковского расщепления велика по сравнению с энергией так называемого Λ-удвоения (см. § 88).

Количественное рассмотрение этого эффекта начнем снова с синглетных термов ($S = 0$). Вычисление энергии вращательных уровней мы провели в § 82 в первом приближении теории возмущений, определяя диагональные матричные элементы (среднее значение) оператора

$$B(r)(\widehat{\mathbf{K}} - \widehat{\mathbf{L}})^2.$$

Для вычисления следующих приближений надо рассмотреть недиагональные по Λ элементы этого оператора. Операторы $\widehat{\mathbf{K}}^2$ и $\widehat{\mathbf{L}}^2$ диагональны по Λ, так что надо рассматривать только оператор $2B\widehat{\mathbf{K}}\widehat{\mathbf{L}}$.

Вычисление матричных элементов от $\widehat{\mathbf{K}}\widehat{\mathbf{L}}$ удобно производить с помощью формулы (29.12), в которой надо положить $\mathbf{A} = \mathbf{K}$, $\mathbf{B} = \mathbf{L}$; роль L, M играют K, M_K, а вместо n надо писать n, Λ, где n обозначает совокупность квантовых чисел (исключая Λ), определяющих электронный терм. Поскольку матрица сохраняющегося вектора $\mathbf{K}$ диагональна по n, Λ, а матрица вектора $\mathbf{L}$ содержит недиагональные элементы только для переходов с изменением Λ на единицу (ср. сказанное в § 87 о произвольном векторе $\mathbf{A}$), то находим, используя формулы (87.3),

$$\langle n'\Lambda K M_K|\mathbf{KL}|n, \Lambda - 1, K M_K\rangle =$$
$$= \frac{1}{2}\langle n'\Lambda|L_\xi + iL_\eta|n, \Lambda - 1\rangle\sqrt{(K + \Lambda)(K + 1 - \Lambda)}. \quad (88.1)$$

Матричных элементов, отвечающих большему изменению Λ, нет.

Возмущающее действие матричных элементов с $\Lambda \to \Lambda - 1$ может сказаться на появлении разности энергий между состояниями с $\pm\Lambda$ только в 2Λ-м приближении теории возмущений. Соответственно этому, эффект будет пропорционален $B^{2\Lambda}$, т. е. $(m/M)^{2\Lambda}$ (M — масса ядер; m — масса электрона). При $\Lambda > 1$ эта величина настолько мала, что не представляет никакого интереса. Таким образом, эффект Λ-удвоения существен только для Π-термов ($\Lambda = 1$), которые и рассматриваются ниже.

При $\Lambda = 1$ надо обратиться ко второму приближению. Поправки к собственным значениям энергии могут быть определены согласно общей формуле (38.10). В знаменателях слагаемых суммы в этой формуле стоят разности энергий вида $E_{n,\Lambda,K} - E_{n',\Lambda-1,K}$. В этих разностях члены, содержащие K, взаимно сокращаются, так как при заданном расстоянии r между ядрами вращательная энергия есть одна и та же величина $B(r)K(K+1)$

для всех термов. Поэтому зависимость искомого расщепления ΔE от K целиком определяется стоящими в числителях квадратами матричных элементов. Среди них будут квадраты элементов для переходов с изменением Λ от 1 к 0 и от 0 к -1; те и другие дают, согласно (88.1), одинаковую зависимость от K, и мы найдем, что расщепление $^1\Pi$-терма имеет вид

$$\Delta E = \text{const} \cdot K(K+1), \tag{88.2}$$

причем (по порядку величины) const $\sim B^2/\varepsilon$, где ε есть порядок величины разностей между соседними электронными термами.

Переходим к термам с отличным от нуля спином ($^2\Pi$- и $^3\Pi$-термы; более высокие значения S практически не встречаются). Если терм относится к случаю b, то мультиплетное расщепление вообще не сказывается на Λ-удвоении вращательных уровней, которое по-прежнему определяется формулой (88.2).

В случае же a влияние спина, напротив, существенно. Каждый электронный терм характеризуется здесь, кроме числа Λ, еще и числом Ω. Если просто заменить Λ на $-\Lambda$, то изменится $\Omega = \Lambda + \Sigma$, так что мы получим совсем другой терм. Взаимно вырожденными являются состояния с Λ, Ω и $-\Lambda$, $-\Omega$. Снятие этого вырождения может произойти здесь не только под влиянием рассмотренного выше эффекта взаимодействия орбитального момента с вращением молекулы, но и под влиянием взаимодействия спин–орбита. Дело в том, что сохранение проекции Ω полного момента на ось молекулы есть (при неподвижных ядрах) точный закон сохранения и потому не может быть нарушено взаимодействием спин–орбита; последнее может, однако, изменить (т. е. имеет матричные элементы для соответствующих переходов) одновременно Λ и Σ так, чтобы Ω оставалось неизменным. Этот эффект может сам или в комбинации со взаимодействием орбита–вращение (изменяющим Λ без изменения Σ) привести к Λ-удвоению.

Рассмотрим сначала термы $^2\Pi$. Для терма $^2\Pi_{1/2}$ ($\Lambda = 1$, $\Sigma = -1$, $\Omega = 1/2$) расщепление получается при учете одновременно взаимодействий спин–орбита и орбита–вращение (каждое — в первом приближении). Действительно, первое дает переход $\Lambda = 1$, $\Sigma = -1/2 \to \Lambda = 0$, $\Sigma = 1/2$, после чего второе переводит состояние $\Lambda = 0$, $\Sigma = 1/2$ в состояние с $\Lambda = -1$, $\Sigma = 1/2$, отличающееся от исходного изменением знака у Λ и Ω. Матричные элементы взаимодействия спин–орбита не зависят от вращательного квантового числа J, а для взаимодействия орбита–вращение их зависимость определяется формулой (88.1), в которой надо заменить (под корнем) K и Λ на J и Ω. Таким

образом, получим для Λ-удвоения терма $^2\Pi_{1/2}$ выражение

$$\Delta E_{1/2} = \text{const} \cdot (J + 1/2), \tag{88.3}$$

где const $\sim AB/\varepsilon$. Для терма же $^2\Pi_{3/2}$ расщепление может получиться только в высших приближениях, так что практически $\Delta E_{3/2} = 0$

Наконец, рассмотрим $^3\Pi$-термы. У терма $^3\Pi_0$ ($\Lambda = 1$, $\Sigma = -1$) расщепление получается при учете во втором приближении взаимодействия спин–орбита (за счет переходов $\Lambda = 1, \Sigma = -1 \to$ $\to \Lambda = 0, \Sigma = 0 \to \Lambda = -1, \Sigma = 1$). Соответственно Λ-удвоение в этом случае совершенно не зависит от J:

$$\Delta E_0 = \text{const}, \tag{88.4}$$

где const $\sim A^2/\varepsilon$. Для $^3\Pi_1$-терма $\Sigma = 0$, и потому спин вообще не влияет на расщепление, соответственно чему получается снова формула вида (88.2) с K, замененным на J:

$$\Delta E_1 = \text{const} \cdot J(J + 1). \tag{88.5}$$

Для терма же $^3\Pi_2$ требуются более высокие приближения, так что можно считать $\Delta E_2 = 0$.

Один из уровней дублета, возникшего в результате Λ-удвоения, всегда является положительным, а другой отрицательным; об этом говорилось уже в § 6. Исследование волновых функций молекулы позволяет установить закономерности чередования положительных и отрицательных уровней. Мы укажем здесь лишь результаты такого исследования[1]). Оказывается, что если при некотором значении J положительный уровень ниже отрицательного, то в дублете с $J + 1$ порядок будет обратным — положительный уровень выше отрицательного и т. д.; порядок расположения поочередно меняется с последовательными значениями полного момента (речь идет о термах случая a; в случае b то же самое имеет место для последовательных значений момента K).

З а д а ч а

Определить Λ-расщепление для терма $^1\Delta$.

Р е ш е н и е. Здесь эффект появляется в четвертом приближении теории возмущений. Его зависимость от K определяется произведениями по четыре матричных элемента (88.1) для переходов с изменением Λ: $2 \to 1$, $1 \to 0$, $0 \to -1$, $-1 \to -2$. Это дает

$$\Delta E = \text{const} \cdot (K - 1)K(K + 1)(K + 2),$$

где const $\sim B^4/\varepsilon^3$.

[1]) См. указанную на с. 376 статью *Вигнера* и *Витмера*.

§ 89. Взаимодействие атомов на далеких расстояниях

Рассмотрим два атома, находящихся на большом (по сравнению с их размерами) расстоянии друг от друга, и определим энергию их взаимодействия. Другими словами, речь идет об определении вида электронных термов при больших расстояниях между ядрами.

Для решения этой задачи применим теорию возмущений, рассматривая два изолированных атома как невозмущенную систему, а потенциальную энергию их электрического взаимодействия как оператор возмущения. Как известно (см. II, § 41, 42), электрическое взаимодействие двух систем зарядов, находящихся на большом расстоянии r друг от друга, можно разложить по степеням $1/r$, причем последовательные члены этого разложения соответствуют взаимодействию полных зарядов, дипольных, квадрупольных и т. д. моментов обеих систем. У нейтральных атомов полные заряды равны нулю. Разложение начинается здесь с диполь-дипольного взаимодействия ($\sim 1/r^3$); за ним следуют диполь-квадрупольные члены ($\sim 1/r^4$), квадруполь-квадрупольные (и диполь-октупольные) члены ($\sim 1/r^5$) и т. д.

Предположим сначала, что оба атома находятся в S-состояниях. Легко видеть, что тогда в первом приближении теории возмущений эффект взаимодействия атомов отсутствует. Действительно, в первом приближении энергия взаимодействия определяется как диагональный матричный элемент оператора возмущения, вычисленный по невозмущенным волновым функциям системы (которые сами выражаются произведениями волновых функций двух атомов)[1]. Но в S-состояниях диагональные матричные элементы, т. е. средние значения дипольного, квадрупельного и т. д. моментов атомов, равны нулю, как это следует непосредственно из сферической симметрии распределения плотности зарядов в атомах. Поэтому каждый из членов разложения оператора возмущения по степеням $1/r$ в первом приближении теории возмущений дает нуль[2].

[1] При этом отбрасываются экспоненциально убывающие с расстоянием (ср. задачу 1 § 62 и задачу § 81) обменные эффекты.

[2] Это, разумеется, не означает, что среднее значение энергии взаимодействия атомов равно в точности нулю. Оно убывает с расстоянием экспоненциально, т. е. быстрее всякой конечной степени $1/r$, с чем и связано обращение в нуль каждого из членов разложения. Дело в том, что само разложение оператора взаимодействия по мультипольным моментам связано с предположением о том, что заряды обоих атомов удалены друг от друга на большое расстояние r. Между тем квантовомеханическое распределение электронной плотности имеет конечные (хотя и экспоненциально малые) значения и на больших расстояниях.

Во втором приближении достаточно ограничиться дипольным взаимодействием в операторе возмущения, как наиболее медленно убывающим с увеличением r, т. е. членом

$$V = \frac{\mathbf{d}_1\mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1\mathbf{n})(\mathbf{d}_2\mathbf{n})}{r^3} \tag{89.1}$$

($\mathbf{n}$ — единичный вектор в направлении от атома *1* к атому *2*). Поскольку недиагональные матричные элементы дипольного момента, вообще говоря, отличны от нуля, то во втором приближении теории возмущений мы получаем отличный от нуля результат, который, будучи квадратичным по V, пропорционален $1/r^6$. Поправка второго приближения к наиболее низкому собственному значению всегда отрицательна (см. § 38). Поэтому мы получим для энергии взаимодействия атомов, находящихся в нормальных состояниях, выражение вида

$$U(r) = -\frac{\text{const}}{r^6}, \tag{89.2}$$

где const — положительная постоянная [1]) (*F. London*, 1928).

Таким образом, два атома в нормальных S-состояниях, находящихся на большом расстоянии друг от друга, притягиваются с силой $(-dU/dr)$, обратно пропорциональной седьмой степени расстояния. Силы притяжения между атомами на больших расстояниях называют обычно *ван-дер-ваальсовыми силами*. Эти силы приводят к появлению ямы и на кривых потенциальной энергии электронных термов атомов, не образующих устойчивой молекулы. Эти ямы, однако, очень пологи (их глубины измеряются всего десятыми или даже сотыми долями электронвольта), и они расположены на расстояниях, в несколько раз бóльших, чем межатомные расстояния в устойчивых молекулах.

Если в S-состоянии находится только один из атомов, то для энергии их взаимодействия получается тот же результат (89.2), так как для обращения в нуль первого приближения достаточно исчезновения дипольного и т. д. моментов уже одного атома. Постоянная в числителе (89.2) зависит при этом не только от состояний обоих атомов, но и от их взаимной ориентации, т. е. от величины Ω проекции момента на соединяющую атомы ось.

Если же оба атома обладают отличными от нуля орбитальными и полными моментами, то положение меняется. Что касается дипольного момента, то его среднее значение равно нулю во всяком состоянии атома (см. § 75). Средние же значения квадрупольного момента (в состояниях с $L \neq 0$, $J \neq 0, 1/2$) отличны

[1]) Для примера приведем значения этой постоянной (в атомных единицах) для двух атомов: водорода — 6,5, гелия — 1,5, аргона — 68, криптона — 130.

от нуля. Поэтому квадруполь-квадрупольный член в операторе возмущения даст отличный от нуля результат уже в первом приближении, и энергия взаимодействия атомов убывает не с шестой, а с пятой степенью расстояния:

$$U(r) = \frac{\text{const}}{r^5}. \tag{89.3}$$

Постоянная здесь может быть как положительной, так и отрицательной, т. е. может иметь место как притяжение, так и отталкивание. Как и в предыдущем случае, эта постоянная зависит не только от состояний атомов, но и от состояния образуемой обоими атомами системы.

Особый случай представляет взаимодействие двух одинаковых атомов, находящихся в различных состояниях. Невозмущенная система (два изолированных атома) обладает здесь дополнительным вырождением, связанным с возможностью перестановки состояний между атомами. Соответственно этому, поправка первого приближения будет определяться секулярным уравнением, в которое входят не только диагональные, но и недиагональные матричные элементы возмущения. Если состояния обоих атомов обладают различной четностью и моментами L, отличающимися на ± 1 или 0, но не равными оба нулю (то же самое требуется и для J), то недиагональные матричные элементы дипольного момента для переходов между этими состояниями, вообще говоря, отличны от нуля. Эффект первого приближения получится поэтому уже от дипольного члена в операторе возмущения. Таким образом, энергия взаимодействия атомов будет здесь пропорциональна $1/r^3$:

$$U(r) = \frac{\text{const}}{r^3}; \tag{89.4}$$

постоянная может иметь оба знака.

Обычно, однако, представляет интерес взаимодействие атомов, усредненное по всем возможным ориентациям их моментов (такая постановка вопроса соответствует, например, задаче о взаимодействии атомов в газе). В результате такого усреднения средние значения всех мультипольных моментов обращаются в нуль. Вместе с ними обращаются в нуль также и все линейные по этим моментам эффекты первого приближения теории возмущений во взаимодействии атомов. Поэтому усредненные силы взаимодействия между атомами на больших расстояниях во всех случаях следуют закону (89.2) [1]).

[1]) Этот закон, полученный на основании нерелятивистской теории, справедлив лишь до тех пор, пока несущественны эффекты запаздывания

Остановимся еще на родственном вопросе о взаимодействии нейтрального атома и иона.

В первом приближении теории возмущений это взаимодействие дается средним значением оператора (76.8) — энергии квадруполя в кулоновом поле иона. Поскольку потенциал последнего $\varphi \sim 1/r$, то энергия взаимодействия атома с ионом оказывается пропорциональной $1/r^3$. Этот эффект существует, однако, лишь если атом обладает средним квадрупольным моментом. Но и в этих случаях он исчезает при усреднении по всем направлениям момента атома $\mathbf{J}$.

Следующим по степеням $1/r$, всегда отличным от нуля, является взаимодействие во втором порядке теории возмущений по дипольному оператору (76.1). Поскольку напряженность поля иона $\sim 1/r^2$, то энергия этого взаимодействия пропорциональна $1/r^4$. Она выражается через поляризуемость атома α (в S-состоянии) согласно

$$U = -\alpha e^2/2r^4. \tag{89.5}$$

Если атом находится в своем нормальном состоянии, то эта энергия (как и всякая поправка к энергии основного состояния) отрицательна, т. е. между атомом и ионом действует сила притяжения[1]).

Задача

Для двух одинаковых атомов, находящихся в S-состояниях, получить формулу, определяющую ван-дер-ваальсовы силы по матричным элементам их дипольных моментов.

Решение. Ответ получается из общей формулы теории возмущений (38.10), примененной к оператору (89.1). Ввиду изотропии атомов в S-состоянии заранее очевидно, что при суммировании по всем промежуточным состояниям квадраты матричных элементов трех компонент каждого из векторов $\mathbf{d}_1$ и $\mathbf{d}_2$ дают одинаковые вклады, а члены, содержащие произведения различных компонент, обращаются в нуль.

В результате получим

$$U(r) = -\frac{6}{r^6}\sum_{n,n'}\frac{\langle n|d_z|0\rangle^2\langle n'|d_z|0\rangle^2}{E_n + E_{n'} - E_0},$$

электромагнитных взаимодействий. Для этого расстояние r между атомами должно быть мало по сравнению с c/ω_{0n}, где ω_{0n} — частоты переходов между основным и возбужденными состояниями атома. О взаимодействии атомов с учетом запаздывания см. IV, § 85.

[1]) Такое же притяжение имеет место на больших расстояниях между атомом и электроном. Это притяжение является причиной способности атомов образовывать отрицательные ионы, присоединяя к себе электрон (с энергией связи от долей до нескольких электрон-вольт). Этим свойством, однако, обладают не все атомы. Дело в том, что в поле, убывающем на больших расстояниях как $1/r^4$ (или $1/r^3$), число уровней (отвечающих связанным состояниям электрона) во всяком случае конечно и, в частных случаях, их может не оказаться вовсе.

где E_0, E_n — невозмущенные значения энергии основного и возбужденных состояний атома. Поскольку, по предположению, в основном состоянии $L = 0$, матричные элементы $(d_z)_{0n}$ отличны от нуля только для переходов в P-состояния ($L = 1$). С помощью формул (29.7) перепишем $U(r)$ в окончательном виде:

$$U(r) = -\frac{2}{3r^6} \sum_{n,n'} \frac{\langle n1\|d\|00\rangle^2 \langle n'1\|d\|00\rangle^2}{E_{n1} + E_{n'1} - 2E_{00}},$$

где в индексах nL уровней энергии и приведенных матричных элементов второе число дает значение L, а первое представляет собой совокупность остальных квантовых чисел, определяющих уровень энергии.

§ 90. Предиссоциация

Основным предположением изложенной в этой главе теории двухатомных молекул является допущение, что волновая функция молекулы разбивается на произведение электронной волновой функции (зависящей от расстояния между ядрами, как от параметра) и волновой функции движения ядер. Такое предположение эквивалентно пренебрежению в точном гамильтониане молекулы некоторыми малыми членами, соответствующими взаимодействию ядерного движения с электронным.

Учет этих членов приводит, при применении теории возмущений, к появлению переходов между различными электронными состояниями. Физически в особенности существенны переходы между состояниями, из которых по крайней мере одно относится к непрерывному спектру.

На рис. 30 изображены кривые потенциальной энергии для двух электронных термов (точнее, эффективной потенциальной энергии U_J в данных вращательных состояниях молекулы).

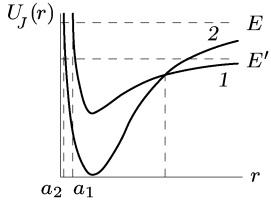


Рис. 30

Энергия E' есть энергия некоторого колебательного уровня устойчивой молекулы в электронном состоянии *2*. В состоянии *1* эта энергия попадает в область непрерывного спектра. Другими словами, при переходе из состояния *2* в состояние *1* произойдет самопроизвольный распад молекулы; это явление называют *предиссоциацией* [1]). В результате предиссоциации состояние дискретного спектра, соответствующее кривой *2*, обладает в действительности конечной продолжительностью жизни. Это значит, что дискретный

[1]) Кривая *1* может не иметь минимума вовсе, если она отвечает чисто отталкивающим силам между атомами.

уровень энергии размывается — приобретает некоторую ширину (см. конец § 44).

Если же полная энергия E лежит выше предела диссоциации в обоих состояниях, то переход из одного состояния в другое соответствует так называемому *столкновению второго рода*. Так, переход $1 \to 2$ означает столкновение двух атомов, в результате которого атомы переходят в возбужденные состояния и расходятся с уменьшенной кинетической энергией (при $r \to \infty$ кривая *1* проходит ниже кривой *2*; разность $U_2(\infty) - U_1(\infty)$ есть энергия возбуждения атомов).

Ввиду большой величины массы ядер их движение квазиклассично. Поэтому задача об определении вероятности рассматриваемых переходов относится к категории задач, о которых шла речь в § 52. В свете изложенных там общих соображений можно утверждать, что определяющую роль для вероятности перехода будет играть точка, в которой переход мог бы осуществиться классическим образом[1]). Поскольку полная энергия системы двух атомов (молекулы) при данном переходе сохраняется, условие его «классической осуществимости» требует равенства эффективных потенциальных энергий: $U_{J1}(r) = U_{J2}(r)$. Ввиду сохранения также и полного момента молекулы центробежные энергии в обоих состояниях одинаковы, и потому написанное условие сводится к равенству потенциальных энергии:

$$U_1(r) = U_2(r), \tag{90.1}$$

не содержащему вовсе величины момента.

Если уравнение (90.1) не имеет вещественных корней в классически доступной области (область, где $E > U_{J1}, U_{J2}$), то вероятность перехода, согласно § 52, экспоненциально мала[2]). Переходы будут происходить с заметной вероятностью, лишь если кривые потенциальной энергии пересекаются в классически доступной области (как это и изображено на рис. 30). В таком случае экспонента в формуле (52.1) обращается в нуль (так что эта формула, разумеется, неприменима), соответственно чему вероятность перехода определяется неэкспоненциальным выражением (которое будет получено ниже). Условие (90.1) можно

[1]) Либо точка $r = 0$, в которой потенциальная энергия обращается в бесконечность.

[2]) Своеобразная ситуация имеет место в случае перехода с участием молекулярного терма, который может быть осуществлен из двух различных пар атомных состояний (см. конец § 85), т. е. когда кривая потенциальной энергии как бы расщепляется в сторону возрастающих расстояний на две ветви. В такой ситуации вероятность перехода существенно возрастает; пример такого случая — см. *А. И. Воронин, Е. Е. Никитин* // Оптика и спектр. 1968. Т. 25. С. 803.

при этом истолковать наглядно следующим образом. При одинаковой потенциальной (и полной) энергии одинаковы также и импульсы. Поэтому вместо (90.1) можно написать

$$r_1 = r_2, \quad p_1 = p_2, \tag{90.2}$$

где p — импульс относительного радиального движения ядер, а индексы 1 и 2 относятся к двум электронным состояниям. Таким образом, можно сказать, что в момент перехода взаимное расстояние и импульс ядер остаются неизменными (так называемый принцип *Франка–Кондона*). Физически это связано с тем, что электронные скорости велики по сравнению с ядерными и «в течение электронного перехода» ядра не успевают заметно изменить своего положения и скорости.

Не представляет труда установить правила отбора для рассматриваемых переходов. Прежде всего имеют место два очевидных точных правила. При переходе не должны меняться полный момент J и знак (положительность или отрицательность, см. § 86) терма. Это следует непосредственно из того, что сохранение полного момента и сохранение характера волновой функции по отношению к инверсии системы координат — точные законы для любой (замкнутой) системы частиц.

Далее, с большой точностью имеет место правило, запрещающее (у молекулы из одинаковых атомов) переходы между состояниями различной четности. Действительно, четность состояния однозначно определяется ядерным спином и знаком терма. Но сохранение знака терма есть точный закон, а ядерный спин сохраняется с большой точностью ввиду слабости его взаимодействия с электронами.

Требование наличия точки пересечения кривых потенциальной энергии означает, что термы должны обладать различной симметрией (см. § 79). Рассмотрим переходы, возникающие уже в первом приближении теории возмущений (вероятность переходов, возникающих в высших приближениях, относительно мала). Предварительно замечаем, что члены в гамильтониане, приводящие к рассматриваемым переходам, — как раз те, которые обусловливают Λ-удвоение уровней. Среди них имеются прежде всего члены, изображающие взаимодействие спин–орбита. Они представляют собой произведение двух аксиальных векторов, из которых один имеет спиновый характер (т. е. составляется из операторов спинов электронов), а другой — координатный; подчеркнем, однако, что эти векторы отнюдь не являются просто векторами $\widehat{\mathbf{S}}$ и $\widehat{\mathbf{L}}$. Поэтому они имеют отличные от нуля матричные элементы для переходов, при которых S и Λ меняются на 0, ± 1.

Случай, когда одновременно $\Delta S = \Delta\Lambda = 0$ (причем $\Lambda \neq 0$), должен быть отброшен, так как в таком случае симметрия терма при переходе вообще не менялась бы. Переход между двумя Σ-термами возможен, если один из них есть Σ^+-терм, а другой — Σ^--терм (аксиальный вектор имеет матричные элементы только для переходов между Σ^+ и Σ^-, см. § 87).

Член в гамильтониане, соответствующий взаимодействию вращения молекулы с орбитальным моментом, пропорционален $\widehat{\mathbf{J}}\widehat{\mathbf{L}}$. Его матричные элементы отличны от нуля для переходов с $\Delta\Lambda = \pm 1$ без изменения спина (матричные же элементы с $\Delta\Lambda = 0$ имеет только ζ-компонента вектора, т. е. L_ζ; но L_ζ диагонально по электронным состояниям).

Наряду с рассмотренными членами существует еще возмущение, обязанное тому, что оператор кинетической энергии ядер (дифференцирование по координатам ядер) действует не только на волновую функцию ядер, но и на электронную функцию, зависящую от r, как от параметра. Соответствующие члены в гамильтониане имеют ту же симметрию, что и невозмущенный гамильтониан. Поэтому они могут привести лишь к переходам между электронными термами одинаковой симметрии, вероятность которых ничтожна ввиду отсутствия пересечения термов.

Перейдем к конкретному вычислению вероятности перехода. Для определенности будем говорить о столкновении второго рода. Согласно общей формуле (43.1) искомая вероятность определяется выражением

$$w = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\int \chi^*_{\text{яд}2} V(r) \chi_{\text{яд}1}\, dr\right|^2, \tag{90.3}$$

где $\chi_{\text{яд}} = r\psi_{\text{яд}}$ ($\psi_{\text{яд}}$ — волновая функция радиального движения ядер), а $V(r)$ — возмущающая энергия (в качестве величины ν_f в (43.1) выбираем энергию E и производим интегрирование по ней). Конечная волновая функция $\chi_{\text{яд}2}$ должна быть нормирована на δ-функцию от энергии. Нормированная таким образом квазиклассическая функция (47.5) имеет вид

$$\chi_{\text{яд}2} = \sqrt{\frac{2}{\pi\hbar v_2}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_2}^{r} p_2\, dr - \frac{\pi}{4}\right) \tag{90.4}$$

(нормировочный множитель определяется по правилу, указанному в конце § 21). Волновую же функцию начального состояния

пишем в виде

$$\chi_{\text{яд1}} = \frac{2}{\sqrt{v_1}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int\limits_{a_1}^{r} p_1\,dr - \frac{\pi}{4}\right). \tag{90.5}$$

Она нормирована таким образом, чтобы была равна единице плотность потока в каждой из двух бегущих волн, на которые разлагается стоячая волна (90.5); v_1 и v_2 — скорости радиального относительного движения ядер. При подстановке этих функций в (90.3) получается безразмерная вероятность перехода w. Ее можно рассматривать как вероятность перехода при двукратном прохождении ядрами точки $r = r_0$ (точки пересечения уровней); надо иметь в виду, что волновая функция (90.5) в некотором смысле соответствует двукратному прохождению этой точки, так как она содержит как падающую, так и отраженную бегущие волны.

Матричный элемент от $V(r)$, вычисляемый с помощью функций (90.4), (90.5), содержит в подынтегральном выражении произведение косинусов, которое можно разложить на косинусы суммы и разности аргументов. При интегрировании вокруг точки $r = r_0$ существен только второй косинус, так что получается:

$$w = \frac{4}{\hbar^2}\left|\int \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int\limits_{a_1}^{r} p_1\,dr - \frac{1}{\hbar}\int\limits_{a_2}^{r} p_2\,dr\right)\frac{V(r)\,dr}{\sqrt{v_1 v_2}}\right|^2.$$

Интеграл быстро сходится при удалении от точки пересечения. Поэтому можно разложить аргумент косинуса по степеням $\xi = r - r_0$ и производить интегрирование по $d\xi$ в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ (заменив при этом медленно меняющийся множитель при косинусе его значением при $r = r_0$). Имея в виду, что в точке пересечения $p_1 = p_2$, находим

$$\int\limits_{a_1}^{r} p_1\,dr - \int\limits_{a_2}^{r} p_2\,dr \approx S_0 + \frac{1}{2}\Big(\frac{dp_1}{dr_0} - \frac{dp_2}{dr_0}\Big)\xi^2,$$

где S_0 — значение разности интегралов в точке $r = r_0$. Производную от импульса можно выразить через силу $F = -dU/dr$; дифференцируя равенство $p_1^2/2\mu + U_1 = p_2^2/2\mu + U_2$ (μ — приведенная масса ядер), получим

$$v_1\frac{dp_1}{dr} - v_2\frac{dp_2}{dr} = F_1 - F_2.$$

Таким образом,

$$\int_{a_1}^{r} p_1\,dr - \int_{a_2}^{r} p_2\,dr \approx S_0 + \frac{F_1 - F_2}{2v}\xi^2$$

(v — общее значение v_1 и v_2 в точке пересечения). Интегрирование производится с помощью известной формулы

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cos(\alpha + \beta\xi^2)\,d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\cos\Big(\alpha + \frac{\pi}{4}\Big),$$

и в результате получаем

$$w = \frac{8\pi V^2}{\hbar v|F_2 - F_1|}\cos^2\Big(\frac{S_0}{\hbar} + \frac{\pi}{4}\Big). \tag{90.6}$$

Величина $S_0/\hbar$ велика и быстро меняется при изменении энергии E. Поэтому при усреднении уже по небольшому интервалу энергий квадрат косинуса можно заменить его средним значением. В результате получается формула

$$w = \frac{4\pi V^2}{\hbar v|F_2 - F_1|} \tag{90.7}$$

(*Л. Д. Ландау*, 1932). Все величины в правой части равенства берутся в точке пересечения кривых потенциальной энергии.

В применении к предиссоциации нас интересует вероятность распада молекулы в течение единицы времени. В единицу времени ядра при своих колебаниях $2\cdot\omega/2\pi$ раз проходят через точку $r = r_0$ Поэтому вероятность предиссоциации получится умножением w (вероятность при двукратном прохождении) на $\omega/2\pi$, т. е. она равна

$$\frac{2V^2\omega}{\hbar v|F_2 - F_1|}. \tag{90.8}$$

По поводу произведенных вычислений необходимо сделать следующее замечание. Говоря о пересечении термов, мы имели в виду собственные значения «невозмущенного» гамильтониана $\widehat{H}_0$ электронного движения в молекуле, в котором не учитываются члены $\widehat{V}$, приводящие к рассматриваемым переходам. Если же включить эти члены в гамильтониан, то пересечение термов будет невозможно, и кривые несколько раз разойдутся (как это показано на рис. 31). Это следует из результатов § 79, рассматриваемых с несколько иной точки зрения.

Пусть $U_{J1}(r)$ и $U_{J2}(r)$ — два собственных значения гамильтониана $\widehat{H}_0$ (в котором r рассматривается как параметр). В области, близкой к точке r_0 пересечения кривых $U_{J1}(r)$ и $U_{J2}(r)$, для определения собственных значений $U(r)$ возмущенного оператора $\widehat{H}_0 + \widehat{V}$ надо воспользоваться изложенным в § 79 методом, в результате чего получится формула

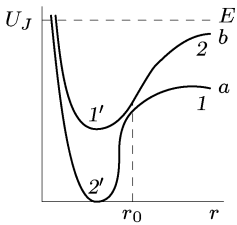


Рис. 31

$$U_{b,a}(r) = \frac{1}{2}(U_{J1} + U_{J2} + V_{11} + V_{22}) \pm$$
$$\pm \sqrt{\frac{1}{4}(U_{J1} - U_{J2} + V_{11} - V_{22})^2 + V_{12}^2},$$

где все величины — функции r; функция $U_b(r)$ (верхний знак в формуле) отвечает верхней ($1'\,2$), а функция $U_a(r)$ — нижней ($2'\,1$) сплошной кривой на рис. 31. Матричные элементы V_{11} и V_{22} можно включить в определение соответственно функций U_{J1} и U_{J2}, элемент же V_{12} обозначим просто через $V(r)$. Тогда формула запишется в виде

$$U_{b,a}(r) = \frac{1}{2}(U_{J1} + U_{J2}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(U_{J1} - U_{J2})^2 + 4V^2}. \qquad (90.9)$$

Интервал между двумя уровнями теперь равен

$$\Delta U = \sqrt{(U_{J1} - U_{J2})^2 + 4V^2}. \qquad (90.10)$$

Таким образом, если между обоими состояниями есть переходы ($V \neq 0$), то пересечение уровней исчезает. Минимальное расстояние между кривыми достигается в точке $r = r_0$, где $U_{J1} = U_{J2}$:

$$(\Delta U)_{\min} = 2|V(r_0)|. \qquad (90.11)$$

Вблизи этой точки можно разложить разность $U_{J1} - U_{J2}$ по степеням малой разности $\xi = r - r_0$, написав

$$U_{J1} - U_{J2} = U_1 - U_2 \approx \xi(F_1 - F_1),$$

где $F = -(dV/dr)_{r_0}$. Тогда

$$\Delta U = \sqrt{(F_2 - F_1)^2\xi^2 + 4V^2(r_0)}. \qquad (90.12)$$

Для справедливости формул (90.11) и (90.12), полученных при учете лишь двух состояний, необходима малость $(\Delta U)_{\min}$ по сравнению с расстоянием до других термов. Справедливость же формулы (90.7) для вероятности перехода требует выполнения указанного ниже условия (90.19), — вообще говоря, более жесткого. Если это условие не выполняется, то допустимо по-прежнему рассматривать только два терма, но для вычисления вероятности перехода обычная теория возмущений неприменима. В таком случае требуется более общее рассмотрение.

Ограничиваясь окрестностью точки пересечения и рассматривая движение ядер квазиклассическим образом, можно заменить в гамильтониане системы оператор скорости ядер постоянной величиной v, а координату r — функцией времени, определяемой классическим уравнением $dr/dt = v$, т. е. $\xi = r - r_0 = vt$. После этого задача о вычислении вероятности перехода сводится к решению волнового уравнения для электронных волновых функций с гамильтонианом, явно зависящим от времени:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = [\widehat{H}_0(t) + \widehat{V}(t)]\Psi. \tag{90.13}$$

Пусть ψ_a и ψ_b — волновые функции электронных состояний, соответствующих кривым a и b; они являются решениями уравнений

$$(\widehat{H}_0 + \widehat{V})\psi_{a,b} = U_{a,b}(t)\psi_{a,b},$$

в котором t играет роль параметра. Решение же уравнения (90.13) ищем в виде

$$\Psi = a(t)\psi_a + b(t)\psi_b. \tag{90.14}$$

Если решать уравнение с граничным условием $a = 1$, $b = 0$ при $t \to -\infty$, то $|b(\infty)|^2$ определит вероятность того, что при прохождении ядер через точку $r = r_0$ молекула перейдет в состояние ψ_b, что означает переход с кривой a на кривую b. Аналогично, $|a(\infty)|^2 = 1 - |b(\infty)|^2$ есть вероятность молекуле остаться на кривой a. Переход же с кривой a на кривую b при двукратном прохождении через точку r_0 (при сближении и последующем расхождении ядер) может быть осуществлен двумя способами: либо путем $a \to b \to b$ (при сближении происходит переход $1 \to 1'$, а при расхождении молекула остается на кривой $1'\,2$), либо путем $a \to a \to b$ ($1 \to 2'$ при сближении и $2' \to 2$ при расхождении). Поэтому искомая вероятность такого перехода есть

$$w = 2|b(\infty)|^2[1 - |b(\infty)|^2] \tag{90.15}$$

(здесь учтено, что вероятность перехода при прохождении точки $r \to r_0$ не зависит, очевидно, от направления движения).

Значение $b(\infty)$ можно определить изложенным в § 53 способом, не прибегая непосредственно к уравнению (90.13) [1]).

[1]) В § 53 процесс предполагался целиком адиабатическим, соответственно чему его вероятность оказывалась экспоненциально малой. В данном же случае это условие может нарушаться при прохождении ядер в непосредственной близости точки r_0 (если их скорость v недостаточно мала). Однако из изложенного в § 52, 53 вывода ясно, что для применимости самого метода существенны лишь адиабатичность при больших $|t|$ и возможность ограничиться только двумя уровнями системы.

Для этого замечаем, что кривые $U_a(t)$ и $U_b(t)$ пересекаются в мнимых точках

$$t_0^{(\pm)} = \pm i \frac{2|V|}{|F_2 - F_1|v} \equiv \pm i\tau_0. \tag{90.16}$$

При больших по абсолютной величине отрицательных значениях t коэффициент $a(t)$ в (90.14) имеет «квазиклассический по времени» вид

$$a(t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t} U_a(t)\,dt\right\}.$$

Перейдем теперь с левой вещественной полуоси в плоскости комплексной переменной t на правую полуось по контуру, на котором условие «квазиклассичности» выполняется везде; поскольку $U_a < U_b$, то переход должен совершаться в верхней полуплоскости, обходя точку $t_0^{(+)}$ (ср. § 53). После обхода функция $a(t)$ перейдет в $b(t)$, причем

$$|b(\infty)|^2 = \exp\left\{\frac{2}{\hbar}\operatorname{Im}\left[\int\limits_{t_1}^{i\tau_0} U_a(t)\,dt + \int\limits_{i\tau_0}^{t_1} U_b(t)\,dt\right]\right\} =$$

$$= \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\operatorname{Im}\int\limits_{t_1}^{i\tau_0} \Delta U\,dt\right\},$$

где в качестве t_1 можно выбрать любую точку на вещественной оси, например $t_1 = 0$. Согласно (90.12) имеем

$$\Delta U = \sqrt{(F_2 - F_1)^2 v^2 t^2 + 4V^2} \tag{90.17}$$

и требуемый интеграл (с подстановкой $t = i\tau$)

$$i\int\limits_0^{\tau_0} \sqrt{4V^2 - (F_2 - F_1)^2 v^2 \tau^2}\,d\tau = i\frac{\pi V^2}{v|F_2 - F_1|}.$$

Таким образом, находим окончательно следующее выражение для вероятности перехода:

$$w = 2\exp\left(-\frac{2\pi V^2}{\hbar v|F_2 - F_1|}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{2\pi V^2}{\hbar v|F_2 - F_1|}\right)\right] \tag{90.18}$$

(*C. Zener*, 1932). Мы видим, что вероятность перехода становится малой в обоих предельных случаях. При $V^2 \gg \hbar v|F_2 - F_1|$ она

экспоненциально мала (адиабатический случай), а при

$$V^2 \ll \hbar v|F_2 - F_1| \tag{90.19}$$

формула (90.18) переходит в (90.7). Из (90.17) видно, что $\tau \sim$ $\sim |V|/|F_2 - F_1|v$ и есть «время прохождения ядер» мимо точки пересечения; соответствующая частота $\omega_\tau \sim 1/\tau$. Поэтому осуществление двух указанных предельных случаев определяется соотношением между $\hbar\omega_\tau$ и характерной энергией задачи $|V|$.

Наконец, остановимся на родственном предиссоциации явлении так называемых возмущений в спектре двухатомных молекул. Если два дискретных молекулярных уровня E_1 и E_2, соответствующих двум пересекающимся электронным термам, близки друг к другу, то возможность перехода между обоими электронными состояниями приводит к смещению уровней. Согласно общей формуле теории возмущений (79.4) имеем для смещенных уровней выражение

$$\frac{E_1 + E_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + |V_{12\text{яд}}|^2}, \tag{90.20}$$

где $V_{12\text{яд}}$ — матричный элемент возмущения для перехода между молекулярными состояниями *1* и *2* (матричные же элементы $V_{11\text{яд}}$ и $V_{22\text{яд}}$ должны, очевидно, быть включены в E_1 и E_2). Из этой формулы видно, что оба уровня раздвигаются, смещаясь в противоположные стороны (больший уровень увеличивается, а меньший — уменьшается). Величина раздвижения тем больше, чем меньше разность $|E_1 - E_2|$.

Матричный элемент $V_{12\text{яд}}$ вычисляется в точности так, как это было сделано выше при определении вероятности столкновения второго рода. Разница заключается лишь в том, что волновые функции $\chi_{\text{яд}1}$ и $\chi_{\text{яд}2}$ относятся к дискретному спектру и потому должны быть нормированы на единицу. Согласно (48.3) имеем

$$\chi_{\text{яд}1} = \sqrt{\frac{2\omega_1}{\pi v_1}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{r} p_1\, dr - \frac{\pi}{4}\right)$$

и аналогично для $\chi_{\text{яд}2}$. Сравнение с формулами (90.3)–(90.5) показывает, что рассматриваемый теперь матричный элемент $V_{12\text{яд}}$ связан с вероятностью w перехода при двукратном прохождении через точку пересечения соотношением

$$|V_{12\text{яд}}|^2 = w\frac{\hbar\omega_1}{2\pi}\frac{\hbar\omega_2}{2\pi}. \tag{90.21}$$

З а д а ч и

1. Определить полное сечение столкновений второго рода как функцию от кинетической энергии E сталкивающихся атомов для переходов, связанных со взаимодействием спин–орбита (*Л. Д. Ландау*, 1932).

Р е ш е н и е. Ввиду квазиклассичности движения ядер можно ввести понятие о прицельном расстоянии ρ (расстояние, на котором ядра прошли бы друг мимо друга при отсутствии взаимодействия между ними) и определить сечение $d\sigma$ как произведение прицельной площади $2\pi\rho\,d\rho$ на вероятность перехода $w(\rho)$ при одном столкновении (ср. I, § 18). Полное сечение σ получается интегрированием по ρ.

Для взаимодействия спин–орбита матричный элемент $V(r)$ не зависит от момента импульса M сталкивающихся атомов. Запишем скорость v в точке $r = r_0$ пересечения кривых в виде

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E - U - \frac{M^2}{2\mu r_0^2}\right)} = \sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E - U - \frac{\rho^2 E}{r_0^2}\right)}.$$

Здесь U — общее значение U_1 и U_2 в точке пересечения, μ — приведенная масса атомов, а момент $M = \mu\rho v_\infty$ (v_∞ — относительная скорость атомов на бесконечности). Начало отсчета энергии выбираем так, чтобы энергия взаимодействия атомов в исходном состоянии была равна нулю на бесконечности; тогда $E = \mu v_\infty^2/2$. Подставляя в (90.7), находим

$$d\sigma = 2\pi\rho\,d\rho\cdot\omega = \frac{8\pi^2 V^2}{\hbar|F_2 - F_1|}\,\frac{\rho\,d\rho}{\sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E - U - \frac{\rho^2 E}{r_0^2}\right)}}.$$

Интегрирование по $d\rho$ надо производить в пределах от нуля до значения, при котором скорость v обращается в нуль. В результате получим

$$\sigma = \frac{4\sqrt{2\mu}\pi^2 V^2 r_0^2}{\hbar|F_2 - F_1|}\,\frac{\sqrt{E-U}}{E}.$$

2. То же для переходов, связанных со взаимодействием вращения молекулы с орбитальным моментом (*Л. Д. Ландау*, 1932).

Р е ш е н и е. Матричный элемент V имеет вид $V(r) = MD/\mu r^2$, где $D(r)$ — матричный элемент электронного орбитального момента. Тем же способом, что и в задаче 1, получим

$$\sigma = \frac{16\sqrt{2}\pi^2 D^2}{3\hbar\mu^{1/2}|F_2 - F_1|}\,\frac{(E-U)^{3/2}}{E}.$$

3. Определить вероятность перехода для энергий E, близких к значению U_J потенциальной энергии в точке пересечения.

Р е ш е н и е. При малых значениях $E - U_J$ формула (90.7) неприменима, так как скорость ядер v нельзя считать постоянной вблизи точки пересечения и поэтому нельзя выносить ее из-под знака интеграла, как это было сделано при выводе (90.7).

Вблизи точки пересечения заменяем кривые U_{J1}, U_{J2} прямыми

$$U_{J1} = U_J - F_{J1}\xi, \quad U_{J2} = U_J - F_{J2}\xi, \quad \xi = r - r_0.$$

Волновые функции $\chi_{\text{яд}1}$ и $\chi_{\text{яд}2}$ в этой области совпадают с волновыми функциями одномерного движения в однородном поле (см. § 24). Вычисления удобно производить с помощью волновых функций в импульсном представлении. Волновая функция, нормированная на δ-функцию от энергии,

имеет вид (см. задачу к § 24)

$$a_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar|F_{J2}|}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar F_{J2}}\left[(E-U_J)p - \frac{p^3}{6\mu}\right]\right\},$$

а функция, нормированная на равную единице плотность потока в падающей и отраженной волнах, получается умножением на $\sqrt{2\pi\hbar}$:

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{|F_{J1}|}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar F_{J1}}\left[(E-U_J)p - \frac{p^3}{6\mu}\right]\right\}.$$

При интегрировании возмущающую энергию (матричный элемент) V можно снова вынести из-под знака интеграла, заменив ее значением в точке пересечения:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar}\left|V\int\limits_{-\infty}^{+\infty} a_1 a_2^* dp\right|^2.$$

В результате получим

$$w = \frac{4\pi V^2 (2\mu)^{2/3}}{\hbar^{4/3}(F_{J1}F_{J2})^{1/2}(F_{J2}-F_{J1})^{2/3}} \times \\ \times \Phi^2\left[-(E-U_J)\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{1/3}\left(\frac{1}{F_{J2}}-\frac{1}{F_{J1}}\right)^{2/3}\right], \quad (90.22)$$

где $\Phi(\xi)$ — функция Эйри (см. § b математических дополнений). При больших $E-U_J$ эта формула переходит в (90.7).

4. Определить вероятность перезарядки при далеком медленном (относительная скорость $v \ll 1$) столкновении атома водорода с ионом водорода — протоном (*О. Б. Фирсов*, 1951) [1]).

Р е ш е н и е. Будем рассматривать систему $H + H^+$ как молекулярный ион водорода (см. задачу к § 81). Перезарядка состоит в переходе электрона из состояния ψ_1, локализованного на первом ядре, в состояние ψ_2 вблизи второго ядра. Эти состояния не являются стационарными даже при неподвижных ядрах; стационарны состояния

$$\psi_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \pm \psi_2).$$

Их энергии как функции расстояния R между ядрами: $U_{g,u}(R)$. Когда ядра совершают заданное медленное движение (которое рассматриваем как классическое), эти энергии являются медленно меняющимися функциями времени, а временная зависимость волновых функций дается «квазиклассическими по времени» множителями

$$\exp\left(-i\int U_{g,u}(t)\,dt\right)$$

(ср. § 53). Суперпозиция обоих состояний, совпадающая при $t = -\infty$ с ψ_1, есть

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_g \exp\left(-i\int\limits_{-\infty}^{t} U_g\,dt\right) + \psi_u \exp\left(-i\int\limits_{-\infty}^{t} U_u\,dt\right)\right].$$

[1]) В этой задаче пользуемся атомными единицами.

При $t \to \infty$ эта функция представляет собой линейную комбинацию вида $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$, а вероятность перезарядки $w = |c_2|^2$. Простое вычисление дает

$$w = \sin^2 \eta, \quad \eta = \frac{1}{2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} (U_u - U_g)\, dt.$$

При столкновениях с большими прицельными расстояниями ρ (существенными при достаточно малой скорости v) движение ядер можно считать прямолинейным, т. е. положить $R = \sqrt{\rho^2 + v^2 t^2}$. Разность же $U_u - U_g$ при $R \gg 1$ дается формулой (4) из задачи к § 81. Тогда

$$\eta = \frac{4}{v} \int\limits_{\rho}^{\infty} \frac{R^2 e^{-R-1}}{\sqrt{R^2 - \rho^2}}\, dR.$$

При $\rho \gg 1$ в интеграле существенна область значений R вблизи нижнего предела; положив $R = \rho(1 + x)$, получим

$$\eta \approx \frac{2\sqrt{2}}{ev} \rho^2 e^{-p} \int\limits_{0}^{\infty} \frac{e^{-\rho x}}{\sqrt{x}}\, dx = \frac{2\sqrt{2\pi}}{ev} \rho^{3/2} e^{-\rho}.$$

ГЛАВА XII

ТЕОРИЯ СИММЕТРИИ

§ 91. Преобразования симметрии

Классификация термов многоатомной молекулы существенно связана, как и у двухатомной молекулы, с ее симметрией. Поэтому мы начинаем с изучения типов симметрии, которыми может обладать молекула.

Симметрия тела определяется совокупностью тех перемещений, которые совмещают тело с самим собой; об этих перемещениях говорят, как о *преобразованиях симметрии*. Каждое из возможных преобразований симметрии можно представить в виде комбинации одного или нескольких из трех основных типов преобразований. Этими тремя существенно различными типами являются: *поворот* тела на определенный угол вокруг некоторой оси, *зеркальное отражение* в некоторой плоскости и *параллельный перенос* тела на некоторое расстояние. Из них последним типом может обладать, очевидно, только неограниченная среда (кристаллическая решетка). Тело же конечных размеров (в частности, молекула) может быть симметрично только по отношению к поворотам и отражениям.

Если тело совмещается само с собой при повороте вокруг некоторой оси на угол $2\pi/n$, то такая ось называется *осью симметрии* n-го порядка. Число n может иметь любое целое значение: $n = 2, 3, \ldots$; значение $n = 1$ соответствует повороту на угол 2π или, что то же, на 0, т. е. соответствует тождественному преобразованию. Операцию поворота вокруг данной оси на угол $2\pi/n$ мы будем обозначать символом C_n. Повторяя эту операцию два, три, ... раза, мы получим повороты на углы $2(2\pi/n), 3(2\pi/n), \ldots$, которые тоже совмещают тело с самим собой; эти повороты можно обозначать как $C_n^2, C_n^3, \ldots$ Очевидно, что если n кратно p, то

$$C_n^p = C_{n/p}. \tag{91.1}$$

В частности, произведя поворот n раз, мы вернемся в исходное положение, т. е. произведем *тождественное преобразование*; последнее принято обозначать буквой E, т. е. можно написать

$$C_n^n = E. \tag{91.2}$$

Если тело совмещается с самим собой при зеркальном отражении в некоторой плоскости, то такая плоскость называется *плоскостью симметрии*. Операцию отражения в плоскости мы будем обозначать символом σ. Очевидно, что двукратное отражение в одной плоскости есть тождественное преобразование

$$\sigma^2 = E. \tag{91.3}$$

Одновременное применение обоих преобразований — поворота и отражения — приводит к так называемым *зеркально-поворотным осям*. Тело обладает зеркально-поворотной осью n-го порядка, если оно совмещается с самим собой при повороте вокруг этой оси на угол $2\pi/n$ и последующем отражении в плоскости, перпендикулярной к оси (рис. 32). Легко сообразить, что это есть некоторый новый вид симметрии только в том случае, если n — четное число. Действительно, если n — нечетное число, то n-кратное повторение зеркально-поворотного преобразования будет равносильно простому отражению в плоскости, перпендикулярной к оси (поскольку угол поворота будет равен 2π, а нечетное число отражений в одной и той же плоскости есть простое отражение). Повторяя это преобразование еще n раз, найдем в результате, что зеркально-поворотная ось сводится к одновременному наличию независимых оси симметрии n-го порядка и перпендикулярной к ней плоскости симметрии. Если же n — четное число, то n-кратное повторение зеркально-поворотного преобразования возвращает тело в исходное положение.

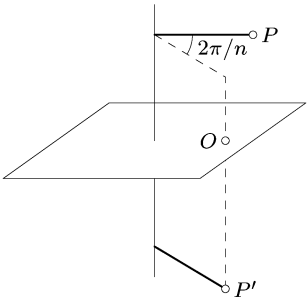


Рис. 32

Зеркально-поворотное преобразование обозначаем символом S_n. Обозначая отражение в плоскости, перпендикулярной к данной оси, через σ_h, можем написать, по определению

$$S_n = C_n\sigma_h = \sigma_h C_n \tag{91.4}$$

(порядок, в котором производятся операции C_n и σ_h, очевидно, не влияет на результат).

Важным частным случаем является зеркально-поворотная ось второго порядка. Легко сообразить, что поворот на угол π с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной к оси вращения, представляет собой преобразование *инверсии*, при котором точка P тела переводится в другую точку P', лежащую на продолжении прямой, соединяющей P с точкой O пересечения оси с плоскостью, так что расстояния OP и OP' одинаковы.

О теле, симметричном относительно этого преобразования, говорят, что оно обладает центром симметрии (операцию инверсии мы будем обозначать буквой I):

$$I \equiv S_2 = C_2\sigma_h. \tag{91.5}$$

Очевидно также, что $I\sigma_h = C_2$, $IC_2 = \sigma_h$; другими словами, ось второго порядка, перпендикулярная к ней плоскость симметрии и центр симметрии в точке их пересечения взаимно зависимы — наличие любых двух из этих элементов автоматически приводит к наличию также и третьего.

Укажем здесь ряд чисто геометрических свойств, присущих поворотам и отражениям, которые полезно иметь в виду при изучении симметрии тел.

Произведение двух поворотов вокруг осей, пересекающихся в некоторой точке, есть поворот вокруг некоторой третьей оси, проходящей через ту же точку. Произведение двух отражений в пересекающихся друг с другом плоскостях эквивалентно повороту; ось этого поворота, очевидно, совпадает с линией пересечения плоскостей, а угол поворота равен, как легко убедиться простым геометрическим построением, удвоенному углу между обеими плоскостями. Если обозначить поворот вокруг оси на угол φ через $C(\varphi)$, а отражения в двух плоскостях, проходящих через ось, символами σ_v и σ'_v [1]), то высказанное утверждение можно записать в виде

$$\sigma_v\sigma'_v = C(2\varphi), \tag{91.6}$$

где φ — угол между обеими плоскостями. Необходимо отметить, что порядок, в котором производятся оба отражения, не безразличен: преобразование $\sigma_v\sigma'_v$ дает поворот в направлении от плоскости σ'_v к σ_v, а при перестановке множителей мы получим поворот в обратном направлении. Умножая равенство (91.6) слева на σ_v, получим

$$\sigma'_v = \sigma_v C(2\varphi); \tag{91.7}$$

другими словами, произведение поворота и отражения в плоскости, проходящей через ось, эквивалентно отражению в другой плоскости, пересекающейся с первой под углом, равным половине угла поворота. В частности, отсюда следует, что ось симметрии второго порядка и две проходящие через нее взаимно перпендикулярные плоскости симметрии взаимно зависимы: наличие двух из них требует также наличия третьей.

[1]) Индексом v обычно отличают отражение в плоскости, проходящей через данную ось («вертикальная» плоскость), а индексом h — в плоскости, перпендикулярной к оси («горизонтальная» плоскость).

Покажем, что произведение поворотов на угол π вокруг двух пересекающихся под углом φ осей (Oa и Ob на рис. 33) есть поворот па угол 2φ вокруг оси, перпендикулярной к первым двум (PP' на рис. 33). Действительно, заранее ясно, что результирующее преобразование есть тоже поворот; после первого поворота (вокруг Oa) точка P переходит в P', а после второго (вокруг Ob) она возвращается в исходное положение. Это значит, что линия PP' остается неподвижной и, следовательно, является осью поворота. Для определения угла поворота достаточно заметить, что при первом повороте ось Oa остается на месте, а после второго переходит в положение Oa', образующее с Oa угол 2φ. Таким же способом можно убедиться в том, что при перемене порядка обоих преобразований мы получим поворот в противоположном направлении.

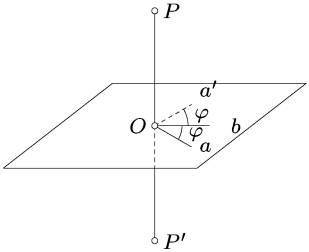


Рис. 33

Хотя результат двух последовательных преобразований зависит, вообще говоря, от порядка, в котором они производятся, однако в ряде случаев порядок операций несуществен — преобразования коммутативны. Это имеет место для следующих преобразований:

1) два поворота вокруг одной и той же оси;

2) два отражения во взаимно перпендикулярных плоскостях (они эквивалентны повороту на угол π вокруг линии пересечения плоскостей);

3) два поворота на угол π вокруг взаимно перпендикулярных осей (они эквивалентны повороту на тот же угол вокруг третьей перпендикулярной оси);

4) поворот и отражение в плоскости, перпендикулярной к оси поворота;

5) любой поворот (или отражение) и инверсия в точке, лежащей на оси вращения (или в плоскости отражения); это следует из 1) и 4).

§ 92. Группы преобразований

Совокупность всех преобразований симметрии данного тела называют его группой преобразований симметрии, или просто *группой симметрии*. Выше мы говорили об этих преобразованиях, как о геометрических перемещениях тела. В квантовомеханических применениях удобнее, однако, рассматривать преоб-

разования симметрии как преобразования координат, оставляющие инвариантным гамильтониан данной системы. Очевидно, что если система совмещается сама с собой при некотором повороте или отражении, то соответствующее преобразование координат не изменит ее уравнения Шредингера. Таким образом, мы будем говорить о группе преобразований, по отношению к которым инвариантно данное уравнение Шредингера [1]).

Изучение групп симметрии удобно производить с помощью общего математического аппарата так называемой *теории групп*, основы которого излагаются ниже. Мы будем рассматривать сначала группы, каждая из которых содержит конечное число различных преобразований (так называемые *конечные группы*). О каждом из преобразований, входящих в состав группы, говорят, как об *элементе группы*.

Группы симметрии обладают следующими очевидными свойствами. В состав всякой группы входит тождественное преобразование E (о нем говорят, как о *единичном элементе группы*). Элементы группы можно *перемножать* друг с другом; под произведением двух (или нескольких) преобразований подразумевается результат их последовательного применения. Очевидно, что произведение всяких двух элементов группы есть элемент той же группы. Для умножения элементов имеет место закон ассоциативности $(AB)C = A(BC)$, где A, B, C — элементы группы. Закон коммутативности, однако, не имеет, вообще говоря, места; в общем случае $AB \neq BA$. Для каждого элемента группы A имеется в той же группе *обратный* элемент A^{-1} (обратное преобразование) такой, что $AA^{-1} = E$. В некоторых

[1]) Такая точка зрения позволяет включить в рассмотрение не только группы поворотов и отражений, о которых идет здесь речь, но и другие типы преобразований, оставляющих неизменным уравнение Шредингера. К ним относятся перестановки координат тождественных частиц, входящих в состав данной системы (молекулы или атома). О совокупности всех возможных в данной системе перестановок тождественных частиц говорят, как о ее *группе перестановок* (мы имели уже с ними дело в § 63). Излагаемые ниже общие свойства групп относятся и к группам перестановок; более подробным изучением этого вида групп мы не станем заниматься.

По поводу применяемых в этой главе обозначений надо сделать следующее замечание. Преобразования симметрии представляют собой по существу такие же операторы, какие мы рассматриваем на протяжении всей книги, и их следовало бы обозначать буквами со шляпками. Мы не делаем этого, имея в виду общепринятые обозначения, а также учитывая, что это не может привести в настоящей главе к недоразумениям. По той же причине мы пользуемся для обозначения тождественного преобразования общепринятым символом E, а не 1, как это соответствовало бы обозначениям в остальных главах. Наконец, оператор инверсии обозначается в этой главе символом I вместо использованного в § 30 символа P, принятого в современной литературе по квантовой механике.

случаях элемент может совпадать со своим обратным, в частности, $E^{-1} = E$. Очевидно, что взаимно обратные элементы A и A^{-1} коммутативны.

Элемент, обратный произведению AB двух элементов, равен

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$$

и аналогично для произведения большего числа элементов; в этом легко убедиться, производя перемножение и используя закон ассоциативности.

Если все элементы группы коммутативны, то такая группа называется *абелевой*. Частным случаем абелевых являются так называемые *циклические группы*. Под циклической понимают группу, все элементы которой могут быть получены путем возведения одного из них в последовательные степени, т. е. группу, состоящую из элементов

$$A, A^2, A^3, \ldots, A^n = E,$$

где n есть некоторое целое число.

Пусть $\boldsymbol{G}$ есть некоторая группа[1]). Если из нее можно выделить некоторую совокупность элементов $\boldsymbol{H}$ такую, что она сама тоже будет составлять группу, то группу $\boldsymbol{H}$ называют *подгруппой* группы $\boldsymbol{G}$. Один и тот же элемент группы может входить в различные ее подгруппы.

Взяв любой элемент A группы и возводя его в последовательные степени, мы получим в конце концов единичный элемент (поскольку полное число элементов в группе конечно). Если n есть наименьшее число, при котором $A^n = E$, то n называется *порядком элемента* A, а совокупность элементов $A, A^2, \ldots, A^n = E$ — *периодом* A. Период обозначают символом $\{A\}$; он составляет сам по себе группу, т. е. является подгруппой исходной группы, причем подгруппой циклической.

Для того чтобы проверить, является ли данная совокупность элементов группы ее подгруппой, достаточно убедиться в том, что при умножении всяких двух ее элементов получается элемент, содержащийся в той же совокупности. Действительно, тогда вместе со всяким элементом A будут иметься и все его степени, в том числе A^{n-1} (n — порядок элемента), играющий роль обратного (так как $A^{n-1}A = A^n = E$); будет иметься, очевидно, и единичный элемент.

Полное число элементов группы называют ее *порядком*. Легко видеть, что порядок подгруппы есть делитель порядка всей

[1]) Мы будем обозначать группы курсивными жирными буквами.

группы. Для этого рассмотрим подгруппу $\boldsymbol{H}$ группы $\boldsymbol{G}$, и пусть G_1 есть некоторый элемент группы $\boldsymbol{G}$, не принадлежащий $\boldsymbol{H}$. Умножая все элементы $\boldsymbol{H}$ на G_1 (например, справа), мы получим совокупность (или, как говорят, комплекс) элементов, обозначаемый как $\boldsymbol{H}G_1$. Все элементы этого комплекса принадлежат, очевидно, группе $\boldsymbol{G}$. Однако ни один из них не принадлежит $\boldsymbol{H}$; действительно, если бы для каких-либо двух элементов H_a, H_b, принадлежащих $\boldsymbol{H}$, было $H_aG_1 = H_b$, то отсюда следовало бы $G_1 = H_a^{-1}H_b$, т. е. G_1 тоже принадлежало бы подгруппе $\boldsymbol{H}$ в противоречии с предположением. Аналогично можно показать, что если G_2 есть элемент группы $\boldsymbol{G}$, не принадлежащий ни $\boldsymbol{H}$, ни $\boldsymbol{H}G_1$, то все элементы комплекса $\boldsymbol{H}G_2$, не будут принадлежать ни $\boldsymbol{H}$, ни $\boldsymbol{H}G_1$. Продолжая этот процесс, мы в конце концов исчерпаем весь запас элементов конечной группы $\boldsymbol{G}$. Таким образом все элементы окажутся разбитыми по множествам (называемым *смежными классами* $\boldsymbol{H}$ в $\boldsymbol{G}$)

$$\boldsymbol{H}, \boldsymbol{H}G_1, \boldsymbol{H}G_2, \ldots, \boldsymbol{H}G_m,$$

каждое из которых содержит по h элементов, где h — порядок подгруппы $\boldsymbol{H}$. Отсюда следует, что порядок группы $\boldsymbol{G}$ равен $g = hm$, чем и доказывается сделанное утверждение. Целое число $m = g/h$ называют *индексом* подгруппы $\boldsymbol{H}$ в группе $\boldsymbol{G}$.

Если порядок группы есть простое число, то из доказанного непосредственно следует, что такая группа вообще не обладает никакими подгруппами (за исключением E и самой себя). Справедливо и обратное утверждение: всякая группа, не имеющая подгрупп, непременно простого порядка и к тому же должна быть циклической (в противном случае она содержала бы элементы, период которых составлял бы подгруппу).

Введем важное понятие о *сопряженных элементах*. Два элемента A и B называются сопряженными друг с другом, если

$$A = CBC^{-1},$$

где C есть тоже элемент группы (умножив написанное равенство справа на C и слева на C^{-1}, получим обратное равенство $B = C^{-1}AC$). Существенным свойством сопряженности является то, что если A сопряжено с B, а B с C, то и A сопряжено с C; действительно, из $B = P^{-1}AP$, $C = Q^{-1}BQ$ (где P, Q — элементы группы) следует, что $C = (PQ)^{-1}A(PQ)$. По этой причине можно говорить о совокупности элементов группы, сопряженных друг с другом. Такие совокупности называются *классами сопряженных элементов* или просто классами группы. Каждый класс вполне определяется одним каким-либо своим элементом A; действительно, задав A, мы получим весь

класс, составляя произведения GAG^{-1}, где G пробегает все элементы группы (при этом, конечно, каждый элемент класса может получиться и по нескольку раз). Таким образом, мы можем разбить всю группу на классы; каждый элемент группы может входить, очевидно, только в один из классов. Единичный элемент группы сам по себе составляет класс, так как для всякого элемента группы $GEG^{-1} = E$. Если группа абелева, то то же самое имеет место для каждого ее элемента; поскольку все элементы такой группы, по определению, коммутативны, то каждый элемент сопряжен только самому себе и потому сам по себе составляет класс. Подчеркнем, что класс группы (не совпадающий с E) отнюдь не является ее подгруппой; это видно уже из того, что он не содержит единичного элемента.

Все элементы одного и того же класса имеют одинаковый порядок. Действительно, если n есть порядок элемента A (так что $A^n = E$), то и для сопряженного с ним элемента $B = CAC^{-1}$ имеет место $(CAC^{-1})^n = CA^nC^{-1} = E$.

Пусть $\boldsymbol{H}$ есть подгруппа $\boldsymbol{G}$, а G_1 — элемент $\boldsymbol{G}$, не принадлежащий $\boldsymbol{H}$. Легко убедиться в том, что совокупность элементов $G_1\boldsymbol{H}G_1^{-1}$ удовлетворяет всем требуемым для группы свойствам, т. е. тоже есть подгруппа группы $\boldsymbol{G}$. Подгруппы $\boldsymbol{H}$ и $G_1\boldsymbol{H}G_1^{-1}$ называются сопряженными; каждый элемент одной из них сопряжен одному из элементов другой. Давая G_1 различные значения, мы получим ряд сопряженных подгрупп, которые могут оказаться частично совпадающими друг с другом. Может случиться, что все сопряженные с $\boldsymbol{H}$ подгруппы совпадают с $\boldsymbol{H}$. В таком случае $\boldsymbol{H}$ называют *нормальным делителем* (или *инвариантной подгруппой*) группы $\boldsymbol{G}$. Так, например, всякая подгруппа абелевой группы является, очевидно, ее нормальным делителем.

Рассмотрим группу $\boldsymbol{A}$ с n элементами $A, A'A'', \ldots$ и группу $\boldsymbol{B}$ с m элементами $B, B', B'', \ldots$, и пусть все элементы $\boldsymbol{A}$ (кроме единичного E) отличны от элементов $\boldsymbol{B}$ и коммутативны с ними. Если перемножить каждый элемент группы $\boldsymbol{A}$ с каждым элементом группы $\boldsymbol{B}$, то мы получим совокупность nm элементов, которые тоже составляют группу. Действительно, для всяких двух элементов этой совокупности имеем $AB \cdot A'B' = AA' \cdot BB' = A''B''$, т. е. опять элемент той же совокупности. Получившуюся группу порядка nm обозначают через $\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}$ и называют *прямым произведением* групп $\boldsymbol{A}$ и $\boldsymbol{B}$.

Наконец, введем понятие *изоморфизма* групп. Две группы $\boldsymbol{A}$ и $\boldsymbol{B}$ одинакового порядка называются изоморфными, если между их элементами можно установить взаимно однозначное соответствие такое, что если элементу A соответствует элемент B,

а элементу A' — элемент B', то элементу $A'' = AA'$ соответствует элемент $B'' = BB'$. Такие две группы, рассматриваемые абстрактно, обладают, очевидно, тождественными свойствами, хотя конкретный смысл их элементов различен.

§ 93. Точечные группы

Преобразования, входящие в состав группы симметрии тела конечных размеров (в частности, молекулы), должны быть такими, чтобы по крайней мере одна точка тела оставалась неподвижной при применении любого из этих преобразований. Другими словами, все оси и плоскости симметрии молекулы должны иметь по крайней мере одну общую точку пересечения. Действительно, последовательный поворот тела вокруг двух непересекающихся осей или отражение в непересекающихся плоскостях приводит к поступательному перемещению тела, которое, очевидно, не может совместить его с самим собой. Группы симметрии, обладающие указанным свойством, называются *точечными группами*.

Перед тем как перейти к построению возможных типов точечных групп, изложим простой геометрический способ, позволяющий легко произвести распределение элементов группы по классам. Пусть Oa есть некоторая ось, а элемент группы A есть поворот вокруг этой оси на определенный угол. Пусть, далее, G есть преобразование из той же группы (поворот или отражение), которое, будучи применено к самой оси Oa, переводит ее в положение Ob. Покажем, что элемент $B = GAG^{-1}$ отвечает тогда повороту вокруг оси Ob на тот же угол, на который элемент A поворачивает вокруг Oa. Действительно, рассмотрим воздействие преобразования GAG^{-1} на саму ось Ob. Преобразование G^{-1}, обратное G, переводит ось Ob в положение Oa, так что последующий поворот A оставляет ее в этом положении; наконец, G переведет ее обратно в исходное положение. Таким образом, ось Ob остается в результате на месте, так что B есть поворот вокруг этой оси. Поскольку A и B относятся к одному классу, то порядок этих элементов одинаков; это значит, что они производят поворот на одинаковый угол.

Таким образом, мы приходим к результату, что два поворота на одинаковый угол относятся к одному классу, если в числе элементов группы имеется преобразование, с помощью которого можно совместить одну ось поворота с другой. Точно таким же образом можно показать, что и два отражения в различных плоскостях относятся к одному классу, если какое-либо преобразование группы переводит одну плоскость в другую. О самих

осях или плоскостях симметрии, направления которых могут быть совмещены друг с другом, говорят как об *эквивалентных*.

Некоторые дополнительные замечания требуются для случая, когда оба поворота производятся вокруг одной и той же оси. Элементом, обратным повороту C_n^k (k=1, 2, ..., $n-1$) вокруг оси симметрии n-го порядка, является элемент C_n^{-k}=C_n^{n-k}, т. е. поворот на угол $(n-k)(2\pi/n)$ в том же направлении, или, что то же, поворот на угол $2k\pi/n$ в обратном направлении. Если в числе преобразований группы имеется поворот на угол π вокруг перпендикулярной оси (такой поворот меняет направление рассматриваемой оси на противоположное), то, согласно доказанному общему правилу, повороты C_n^k и C_n^{-k} будут относиться к одному классу. Отражение σ_h в плоскости, перпендикулярной к оси, тоже меняет ее направление на обратное; однако надо иметь в виду, что отражение меняет также и направление вращения. Поэтому наличие σ_h не сделает элементы C_n^k и C_n^{-k} сопряженными. Отражение же σ_h в плоскости, проходящей через ось, не меняет направления оси, но меняет направление вращения, и потому $C_n^{-k} = \sigma_v C_n^k \sigma_v$, так что при наличии такой плоскости симметрии C_n^k и C_n^{-k} относятся к одному классу. Если повороты вокруг оси на одинаковый угол в противоположных направлениях сопряжены, то мы будем называть ось *двухсторонней*.

Определение классов точечной группы часто облегчается следующим правилом. Пусть $\boldsymbol{G}$ есть некоторая группа, не содержащая инверсии I, а $\boldsymbol{C}_i$ — группа из двух элементов: I и E. Тогда прямое произведение $\boldsymbol{G} \times \boldsymbol{C}_i$ есть группа, содержащая вдвое больше элементов, чем $\boldsymbol{G}$; половина из них совпадает с элементами группы $\boldsymbol{G}$, а остальные получаются умножением последних на I. Поскольку I коммутирует с любым другим преобразованием точечной группы, то ясно, что группа $\boldsymbol{G} \times \boldsymbol{C}_i$ содержит вдвое больше классов, чем $\boldsymbol{G}$; каждому классу $\boldsymbol{A}$ группы $\boldsymbol{G}$ соответствуют в группе $\boldsymbol{G} \times \boldsymbol{C}_i$, два класса: $\boldsymbol{A}$ и $\boldsymbol{AI}$. В частности, инверсия I всегда составляет сама по себе класс.

Перейдем теперь к перечислению всех возможных точечных групп. Мы будем строить их, начиная от простейших и прибавляя к ним новые элементы симметрии. Точечные группы будем обозначать жирными латинскими буквами с соответствующими индексами.

I. Группа $\boldsymbol{C}_n$

Простейший тип симметрии содержит всего одну ось симметрии n-го порядка. Группа $\boldsymbol{C}_n$ есть группа поворотов вокруг оси n-го порядка. Эта группа, очевидно, циклическая. Каждый из ее n элементов составляет сам по себе класс. Группа $\boldsymbol{C}_1$

содержит только тождественное преобразование $\boldsymbol{E}$ и соответствует отсутствию какой бы то ни было симметрии.

II. Группа $\boldsymbol{S}_{2n}$

Это — группа поворотов вокруг зеркально-поворотной оси четного порядка $2n$. Она содержит $2n$ элементов и является, очевидно, циклической. В частности, группа $\boldsymbol{S}_2$ содержит всего два элемента: E и I; ее обозначают также через $\boldsymbol{C}_i$. Отметим также, что если порядок группы есть число вида $2n = 4p + 2$, то среди ее элементов имеется инверсия; очевидно, что $(S_{4p+2})^{2p+1} = C_2\sigma_h = 1$. Такую группу можно написать в виде прямого произведения: $\boldsymbol{S}_{4p+2} = \boldsymbol{C}_{2p+1} \times \boldsymbol{C}_i$: ее обозначают также и через $\boldsymbol{C}_{2p+1,i}$.

III. Группа $\boldsymbol{C}_{nh}$

Эта группа получается присоединением к оси симметрии n-го порядка перпендикулярной к ней плоскости симметрии. Группа $\boldsymbol{C}_{nh}$ содержит $2n$ элементов: n поворотов группы $\boldsymbol{C}_n$ и n зеркально-поворотных преобразований $C_n^k\sigma_h$ $(k = 1, 2, 3, \ldots, n)$ (в том числе отражение $C_n^n\sigma_h = \sigma_h$). Все элементы группы коммутативны, т. е. группа абелева; число классов равно числу элементов. Если n — четно $(n = 2p)$, то группа содержит центр симметрии (так как $C_{2p}^p\sigma_h = C_2\sigma_h = I$). Простейшая группа $\boldsymbol{C}_{1h}$ содержит всего два элемента: E и σ_h; ее обозначают также через $\boldsymbol{C}_s$.

IV. Группа $\boldsymbol{C}_{nv}$

Если присоединить к оси симметрии n-го порядка проходящую через нее плоскость симметрии, то это автоматически приведет к появлению еще $(n - 1)$ плоскостей, пересекающихся друг с другом вдоль оси под углами π/n (это следует непосредственно из геометрической теоремы (91.7) [1]). Получающаяся при этом группа $\boldsymbol{C}_{nv}$ содержит, следовательно, $2n$ элементов: n поворотов вокруг оси n-го порядка и n отражений σ_v в вертикальных плоскостях. На рис. 34 изображены в качестве примера системы осей и плоскостей симметрии групп $\boldsymbol{C}_{3v}$ и $\boldsymbol{C}_{4v}$.

Для определения классов замечаем, что благодаря наличию проходящих через ось симметрии плоскостей симметрии эта ось

[1]) В конечной группе не может быть двух плоскостей симметрии, пересекающихся под углом, не равным рациональной части от 2π. Из факта наличия двух таких плоскостей следовало бы наличие бесконечного числа других плоскостей симметрии, пересекающихся вдоль одной и той же прямой и получающихся путем отражения неограниченное число раз одной плоскости в другой. Другими словами, наличие двух таких плоскостей приводит сразу к полной аксиальной симметрии.

двусторонняя. Фактическое распределение элементов по классам различно при четных и нечетных n.

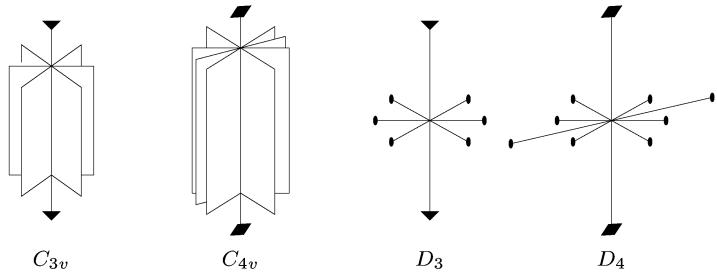


Рис. 34

Если n нечетно ($n = 2p + 1$), то последовательные повороты C_{2p+1} совмещают каждую из плоскостей последовательно со всеми остальными $2p$ плоскостями, так что все плоскости симметрии эквивалентны и отражения в них входят в один класс. Среди поворотов вокруг оси имеется $2p$ операций, отличных от тождественной, которые попарно сопряжены друг с другом, образуя p классов по два элемента (C_{2p+1}^{k} и C_{2p+1}^{-k}, $k = 1, 2, \ldots, p$); кроме того, E составляет еще один отдельный класс. Таким образом, имеется всего $p + 2$ классов.

Если же n четно ($n = 2p$), то последовательными поворотами C_{2p} можно совместить лишь чередующиеся через одну плоскости; две соседние плоскости не могут быть совмещены друг с другом. Таким образом, имеются два набора по p эквивалентных плоскостей и соответственно два класса по p элементов (отражений) в каждом. Что касается поворотов вокруг оси, то $C_{2p}^{2p} = E$ и $C_{2p}^{p} = C_2$ составляют каждый сам по себе класс, а остальные $2p - 2$ поворотов попарно сопряжены и дают еще $p - 1$ классов по два элемента. Всего группа $\boldsymbol{C}_{2p,v}$ имеет, следовательно, $p + 3$ классов.

V. Группа $\boldsymbol{D}_n$

Если к оси симметрии n-го порядка присоединить перпендикулярную ей ось второго порядка, то это приведет к появлению еще $(n - 1)$ таких же осей, так что будет всего n горизонтальных осей второго порядка, пересекающихся под углами π/n. Получающаяся группа $\boldsymbol{D}_n$ содержит $2n$ элементов: n поворотов вокруг оси n-го порядка и n поворотов на угол π вокруг горизонтальных осей (условимся обозначать последние через U_2, оставив обозначение C_2 для поворота на угол π вокруг вертикальной

оси). На рис. 34 изображены в качестве примера системы осей групп $\boldsymbol{D}_3$ и $\boldsymbol{D}_4$.

Совершенно аналогично предыдущему случаю, убеждаемся, что ось n-го порядка является двусторонней, а горизонтальные оси второго порядка все эквивалентны, если n нечетно, или образуют два неэквивалентных набора, если n четно. Следовательно, группа $\boldsymbol{D}_{2p}$ имеет следующие $p+3$ классов: E, 2 класса по p поворотов U_2 в каждом, поворот C_2 и $(p-1)$ классов по два поворота вокруг вертикальной оси. Группа же $\boldsymbol{D}_{2p+1}$ имеет $p+2$ классов: E, $2p+1$ поворотов U_2 и p классов по два поворота вокруг вертикальной оси.

Важным частным случаем является группа $\boldsymbol{D}_2$. Ее система осей складывается из трех взаимно перпендикулярных осей второго порядка. Эту группу обозначают также буквой $\boldsymbol{V}$.

VI. Группа $\boldsymbol{D}_{nh}$

Если добавить к системе осей группы $\boldsymbol{D}_n$ горизонтальную плоскость симметрии, проходящую через n осей второго порядка, то при этом автоматически появится n вертикальных плоскостей, каждая из которых проходит через вертикальную ось и одну из горизонтальных осей. Получающаяся при этом группа $\boldsymbol{D}_{nh}$ содержит $4n$ элементов; кроме $2n$ элементов группы $\boldsymbol{D}_n$ в нее входят еще n отражений σ_v и n зеркально-поворотных преобразований $C_n^k\sigma_h$. На рис. 35 изображена система осей и плоскостей группы $\boldsymbol{D}_{3h}$.

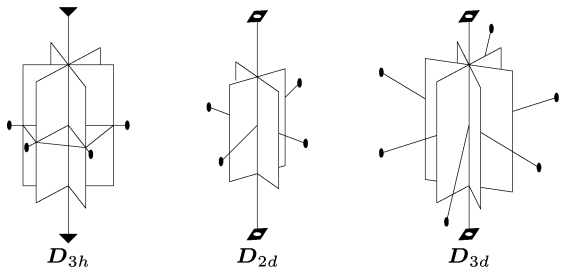


Рис. 35

Отражение σ_h коммутативно со всеми остальными элементами группы; поэтому можно написать $\boldsymbol{D}_{nh}$ в виде прямого произведения $\boldsymbol{D}_{nh} = \boldsymbol{D}_n \times \boldsymbol{C}_s$, где $\boldsymbol{C}_s$ есть группа из двух элементов E и σ_h. При четном n в числе элементов группы имеется инверсия, и можно написать также $\boldsymbol{D}_{2\mathbf{p},h} = \boldsymbol{D}_{2p} \times \boldsymbol{C}_i$.

Отсюда следует, что число классов в группе $\boldsymbol{D}_{nh}$ равно удвоенному числу классов в группе $\boldsymbol{D}_n$. Половина из них совпадает

с классами группы $\boldsymbol{D}_n$ (повороты вокруг осей), а остальные получаются из них умножением на σ_h. Отражения σ_v в вертикальных плоскостях относятся все к одному классу (если n нечетно) или образуют два класса (при четном n). Зеркально-поворотные преобразования $\sigma_h C_n^k$ и $\sigma_h C_n^{-k}$ попарно сопряжены друг с другом.

VII. Группа $\boldsymbol{D}_{nd}$

Присоединить плоскости симметрии к системе осей группы $\boldsymbol{D}_n$ можно еще одним способом. Именно, можно провести их вертикально через ось n-го порядка посредине между каждыми двумя соседними горизонтальными осями второго порядка. Опять присоединение одной такой плоскости влечет за собой появление еще $(n-1)$ плоскостей. Получающаяся система осей и плоскостей симметрии определяет группу $\boldsymbol{D}_{nd}$ (на рис. 35 изображены оси и плоскости групп $\boldsymbol{D}_{2d}$ и $\boldsymbol{D}_{3d}$).

Группа $\boldsymbol{D}_{nd}$ содержит $4n$ элементов. К $2n$ элементам группы $\boldsymbol{D}_n$ присоединяется n отражений в вертикальных плоскостях (обозначаемых через σ_d — «диагональные» плоскости) и n преобразований вида $G = U_2\sigma_d$. Для того чтобы выяснить характер последних, замечаем, что поворот U_2 можно, согласно (91.6), написать в виде $U_2 = \sigma_h\sigma_v$, где σ_v — отражение в вертикальной плоскости, проходящей через данную ось второго порядка; тогда $G = \sigma_h\sigma_v\sigma_h$ (преобразований σ_v, σ_h самих по себе в числе элементов группы, разумеется, нет). Поскольку плоскости отражений σ_v и σ_d пересекаются друг с другом вдоль оси n-го порядка, образуя угол $(\pi/2n)(2k+1)$, где $k = 1, \ldots, (n-1)$ (поскольку здесь угол между соседними плоскостями равен $\pi/2n$), то, согласно (91.6), имеем $\sigma_v\sigma_d = C_{2n}^{2k+1}$. Таким образом, находим, что $G = \sigma_h C_{2n}^{2k+1} = S_{2n}^{2k+1}$, т. е. эти элементы представляют собой зеркально-поворотные преобразования вокруг вертикальной оси, оказывающейся, следовательно, не простой осью симметрии n-го порядка, а зеркально-поворотной осью $2n$-го порядка.

Диагональные плоскости отражают две соседние горизонтальные оси второго порядка друг в друга; поэтому в рассматриваемых группах все оси второго порядка эквивалентны (как при четных, так и при нечетных n). Аналогично, эквивалентны все диагональные плоскости. Зеркально-поворотные преобразования S_{2n}^{2k+1} и S_{2n}^{-2k-1} попарно сопряжены друг с другом [1]).

[1]) Действительно, имеем

$$\sigma_d S_{2n}^{2k+1}\sigma_d = \sigma_d\sigma_h C_{2n}^{2k+1}\sigma_d = \sigma_h\sigma_d C_{2n}^{2k+1}\sigma_d = \sigma_h C_{2n}^{-2k-1} = S_{2n}^{-2k-1}.$$

Применяя эти соображения к группе $\boldsymbol{D}_{2p,d}$, находим, что она содержит следующие $2p+3$ классов: E, поворот C_2 вокруг оси n-го порядка, $(p-1)$ классов по два сопряженных поворота вокруг той же оси, класс $2p$ поворотов U_2, класс $2p$ отражений σ_d и p классов по два зеркально-поворотных преобразования.

При нечетном n ($n = 2p+1$) в числе элементов группы имеется инверсия (это видно из того, что одна из горизонтальных осей в этом случае перпендикулярна к вертикальной плоскости). Поэтому можно написать $\boldsymbol{D}_{2p+1,d} = \boldsymbol{D}_{2p+1} \times \boldsymbol{C}_i$, так что группа $\boldsymbol{D}_{2p+1,d}$ содержит $2p+4$ классов, получающихся непосредственно из $p+2$ классов группы $\boldsymbol{D}_{2p+1}$.

VIII. Группа $\boldsymbol{T}$ (группа тетраэдра)

Система осей этой группы есть система осей симметрии тетраэдра. Она может быть получена добавлением к системе осей группы $\boldsymbol{V}$ четырех наклонных осей третьего порядка, повороты вокруг которых переводят три оси второго порядка друг в друга. Эту систему осей удобно представить, изображая три оси второго порядка как проходящие через центры противоположных граней куба, а оси третьего порядка — как пространственные диагонали этого куба. На рис. 36 изображено расположение этих осей в кубе и в тетраэдре (по одной оси каждого типа).

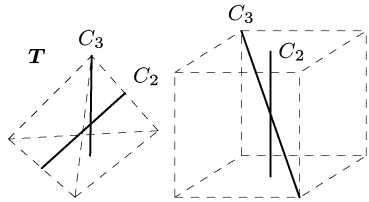


Рис. 36

Три оси второго порядка эквивалентны между собой. Оси третьего порядка тоже эквивалентны, так как переводятся друг в друга поворотами C_2, но они не являются двусторонними осями. Отсюда следует, что 12 элементов в группе $\boldsymbol{T}$ распределяются по четырем классам: E, три поворота C_2, четыре поворота C_3 и четыре поворота C_3^2.

IX. Группа $\boldsymbol{T}_d$

Эта группа содержит все преобразования симметрии тетраэдра. Систему ее осей и плоскостей можно получить, добавляя к осям группы $\boldsymbol{T}$ плоскости симметрии, каждая из которых проходит через одну ось второго и две оси третьего порядков. При этом оси второго порядка становятся зеркально-поворотными осями четвертого порядка (подобно тому как это имеет место в группе $\boldsymbol{D}_{2d}$). Эту систему удобно представить, рисуя три зеркально-поворотные оси, проходящими через центры противоположных граней куба; четыре оси третьего порядка, как его пространственные диагонали; шесть плоскостей симметрии

проходящими через каждую пару противоположных ребер (на рис. 37 изображено по одному из каждого рода осей и плоскостей).

Поскольку плоскости симметрии вертикальны по отношению к осям третьего порядка, то последние являются двусторонними осями. Все оси и плоскости каждого рода эквивалентны. Поэтому 24 элемента группы распределяются по следующим 5 классам: E, восемь поворотов C_3 и C_3^2, шесть отражений в плоскостях, шесть зеркально-поворотных преобразований S_4 и S_4^3, три поворота $C_2 = S_4^2$.

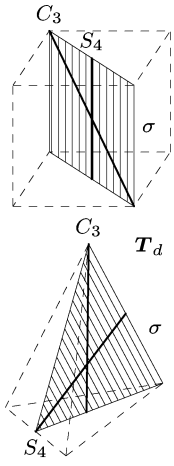


Рис. 37

X. Группа $\boldsymbol{T}_h$

Эта группа получается из $\boldsymbol{T}$ добавлением центра симметрии $\boldsymbol{T}_h = \boldsymbol{T} \times \boldsymbol{C}_i$. В результате появляются три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, проходящие через каждые две оси второго порядка, а оси третьего порядка становятся зеркально-поворотными осями шестого порядка (на рис. 38 изображено по одной из этих осей и плоскостей).

Группа содержит 24 элемента, распределенных по 8 классам, непосредственно получающимся из классов группы $\boldsymbol{T}$.

XI. Группа $\boldsymbol{O}$ (группа октаэдра)

Системой осей этой группы является система осей симметрии куба: три оси четвертого порядка проходят через центры противоположных граней, четыре оси третьего порядка — через противоположные вершины и шесть осей второго порядка — через середины противоположных ребер (рис. 39).

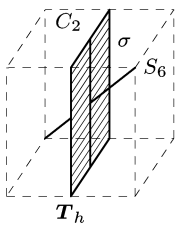


Рис. 38

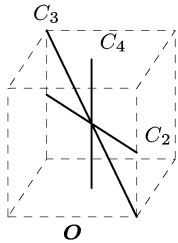


Рис. 39

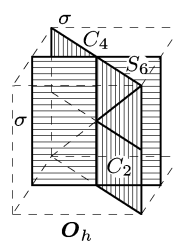


Рис. 40

Легко видеть, что все оси одинакового порядка эквивалентны и каждая из них — двусторонняя. Поэтому 24 элемента распределяются по 5 классам: E, восемь поворотов C_3 и C_3^2, шесть поворотов C_4 и C_4^3, три поворота C_4^2 и шесть поворотов C_2.

XII. Группа $\boldsymbol{O}_h$

Это есть группа всех преобразований симметрии куба[1]). Она получается добавлением к группе $\boldsymbol{O}$ центра симметрии: $\boldsymbol{O}_h = \boldsymbol{O} \times \boldsymbol{C}_i$. Оси третьего порядка группы $\boldsymbol{O}$ превращаются при этом в зеркально-поворотные оси шестого порядка (пространственные диагонали куба); кроме того, появляются еще шесть плоскостей симметрии, проходящих через каждую пару противоположных ребер, и три плоскости, параллельные граням куба (рис. 40). Группа содержит 48 элементов, распределенных по 10 классам, которые могут быть непосредственно получены из классов группы $\boldsymbol{O}$. Именно, 5 совпадают с классами группы $\boldsymbol{O}$, а остальными являются: I; восемь зеркально-поворотных преобразований S_6 и S_6^5; шесть зеркально-поворотных преобразований $C_4\sigma_h$, $C_4^3\sigma_h$ вокруг осей четвертого порядка; три отражения σ_h в плоскостях, горизонтальных по отношению к осям четвертого порядка; шесть отражений σ_v в плоскостях, вертикальных по отношению к этим осям.

XIII, XIV. Группы $\boldsymbol{Y}$, $\boldsymbol{Y}_h$ (группы икосаэдра)

Эти группы осуществляются в природе в качестве групп симметрии молекул лишь в исключительных случаях. Поэтому мы ограничимся здесь указанием, что $\boldsymbol{Y}$ есть группа 60 поворотов вокруг осей симметрии икосаэдра (правильного 20-гранника с треугольными гранями) или пентагонального додекаэдра (правильного 12-гранника с пятиугольными гранями), причем имеется 6 осей пятого порядка, 10 — третьего и 15 — второго. Группа $\boldsymbol{Y}_h$ получается добавлением центра симметрии: $\boldsymbol{Y}_h = \boldsymbol{Y} \times \boldsymbol{C}_i$, и представляет собой полную группу преобразований симметрии указанных многогранников.

Этим исчерпываются все возможные типы точечных групп, содержащих конечное число элементов. В дополнение к ним надо рассмотреть так называемые непрерывные точечные группы, содержащие бесконечное число элементов. Это будет сделано в § 98.

§ 94. Представления групп

Рассмотрим какую-либо группу симметрии, и пусть ψ_1 есть некоторая однозначная функция координат (в конфигурационном пространстве данной физической системы). При преобразовании системы координат, соответствующем элементу G

[1]) Группы $\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{T}_d$, $\boldsymbol{T}_h$, $\boldsymbol{O}$, $\boldsymbol{O}_h$ называют *кубическими*.

группы, эта функция перейдет в некоторую другую функцию. Производя поочередно все g преобразований группы (g — порядок группы), мы получим из ψ_1 в общем случае g различных функций. При определенных выборах ψ_1 некоторые из этих функций могут, однако, оказаться линейно-зависимыми. В результате мы получим некоторое число $f (f \leqslant g)$ линейно-независимых функций $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_f$, которые при преобразованиях симметрии, входящих в рассматриваемую группу, преобразуются линейно друг через друга. Другими словами, в результате преобразования G каждая из функций ψ_i ($i = 1, 2, \ldots, f$) переходит в линейную комбинацию вида

$$\sum_{k=1}^{f} G_{ki}\psi_k,$$

где G_{ki} — постоянные, зависящие от преобразования G. О совокупности этих постоянных говорят, как о *матрице преобразования*[1]).

В этой связи удобно рассматривать элементы G группы как операторы, воздействующие на функции ψ_i, так что можно будет написать

$$\widehat{G}\psi_i = \sum_k G_{ki}\psi_k. \tag{94.1}$$

Функции ψ_i всегда можно выбрать таким образом, чтобы они были взаимно ортогональны и нормированы. Тогда понятие о матрице преобразования совпадает с понятием о матрице оператора в том виде, как оно было определено в § 11:

$$G_{ik} = \int \psi_i^* \widehat{G}\psi_{il}\, dq. \tag{94.2}$$

Произведению двух элементов G и H группы соответствует матрица, определяющаяся по матрицам G и H с помощью обычного правила перемножения матриц (11.12):

$$(GH)_{ik} = \sum_l G_{il}H_{lk}. \tag{94.3}$$

О совокупности матриц всех элементов группы говорят, как о *представлении* группы. Функции же $\psi_1, \ldots, \psi_f$, с помощью которых определены эти матрицы, называют *базисом* представления. Число f этих функций определяет *размерность* представления.

[1]) Поскольку функции ψ_i предполагаются однозначными, то каждому элементу группы соответствует одна определенная матрица.

Рассмотрим интегралы $\int \psi_i^* \psi_k \, dq$. Поскольку интегрирование производится по всему пространству, то очевидно, что при любом повороте или отражении системы координат значения интегралов не изменятся. Другими словами, преобразования симметрии не нарушают ортонормированности функций базиса, а это значит (см. § 12), что операторы $\widehat{G}$ унитарны [1]).

Соответственно унитарны и матрицы, представляющие элементы группы в представлении с ортонормированным базисом.

Произведя над функциями $\psi_1, \ldots, \psi_f$ линейное унитарное преобразование

$$\psi_i' = \widehat{S}\psi_i, \tag{94.4}$$

мы получим новую систему функций $\psi_1', \ldots, \psi_f'$, которые тоже будут ортонормированы (см. § 12) [2]). Взяв в качестве базиса представления функции ψ_i', мы будем иметь новое представление той же размерности. Такие представления, которые получаются друг из друга путем линейного преобразования функций из базиса, называются *эквивалентными*; они, очевидно, не являются существенно различными.

Матрицы эквивалентных представлений связаны друг с другом простым соотношением: согласно (12.7) матрица оператора $\widehat{G}$ в новом представлении равна матрице оператора

$$\widehat{G}' = \widehat{S}^{-1}\widehat{G}\widehat{S} \tag{94.5}$$

в старом представлении.

Сумма диагональных элементов (т. е. след) матрицы, представляющей элемент G группы, называется ее *характером*; мы будем обозначать характеры через $\chi(G)$. Очень существенно, что характеры матриц эквивалентных представлений совпадают (см. (12.11)). Это обстоятельство придает особую важность описанию представления группы с помощью задания его характеров; оно позволяет сразу отличать существенно различные представления от представлений эквивалентных. Ниже мы будем говорить как о различных лишь о неэквивалентных представлениях.

Если понимать под S в (94.5) элемент группы, связывающий сопряженные элементы G и G', то мы придем к результату,

[1]) В этом рассуждении существенно, что интегралы либо равны нулю (при $i \neq k$), либо заведомо отличны от нуля (при $i = k$) ввиду положительности интегрируемого выражения $|\psi_i|^2$.

[2]) Напомним (см. (12.12)), что, ввиду унитарности преобразований, сумма квадратов модулей функций базиса инвариантна.

что в каждом данном представлении группы характеры матриц, представляющих элементы одного класса, одинаковы.

Единичному элементу группы E соответствует тождественное преобразование. Поэтому представляющая его матрица во всяком представлении диагональна, причем диагональные элементы равны единице. Характер $\chi(E)$ равен, следовательно, просто размерности представления

$$\chi(E) = f. \tag{94.6}$$

Рассмотрим некоторое представление размерности f. Может оказаться, что в результате соответствующего линейного преобразования (94.4) функции базиса разбиваются на наборы по $f_1, f_2, \ldots$ функций ($f_1 + f_2 + \ldots = f$) таким образом, что при воздействии всех элементов группы функции каждого набора преобразуются только друг через друга, не затрагивая функций из других наборов. В таком случае говорят, что данное представление *приводимо*.

Если же число преобразующихся друг через друга функций базиса не может быть уменьшено никаким их линейным преобразованием, то осуществляемое ими представление называется *неприводимым*. Всякое приводимое представление может быть, как говорят, разложено на неприводимые представления. Это значит, что соответствующим линейным преобразованием функции базиса разбиваются на ряд наборов, из которых каждый преобразуется при воздействии элементов группы по какому-либо неприводимому представлению. При этом может оказаться, что несколько различных наборов преобразуется по одному и тому же неприводимому представлению; в таком случае говорят, что это неприводимое представление содержится в приводимом соответствующее число раз.

Неприводимые представления являются существенной характеристикой группы и играют основную роль во всех квантовомеханических применениях теории групп. Укажем главные свойства неприводимых представлений [1]).

Можно показать, что число различных неприводимых представлений группы равно числу r классов в группе. Мы будем отличать характеры различных неприводимых представлений верхними индексами; характеры матриц элемента G в различных представлениях будут $\chi^{(1)}(G), \chi^{(2)}(G), \ldots, \chi^{(r)}(G)$.

Матричные элементы неприводимых представлений удовлетворяют ряду соотношений ортогональности. Прежде всего для двух различных неприводимых представлений имеют место

[1]) Доказательство этих свойств можно найти в любом специальном курсе теории групп.

соотношения

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = 0, \tag{94.7}$$

где $\alpha \neq \beta$ отличают два неприводимых представления, а суммирование производится по всем элементам группы. Для каждого же неприводимого представления имеют место соотношения

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\alpha)*} = \frac{g}{f_\alpha} \delta_{il} \delta_{km}, \tag{94.8}$$

т. е. отличны от нуля лишь суммы квадратов модулей матричных элементов

$$\sum_G |G_{ik}^{(\alpha)}|^2 = \frac{g}{f_\alpha}.$$

Соотношения (94.7), (94.8) можно записать вместе в виде

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = \frac{g}{f_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{il} \delta_{km}. \tag{94.9}$$

В частности, отсюда можно получить важное соотношение ортогональности для характеров представлений; суммируя обе части равенства (94.9) по парам индексов i, k и l, m, получим

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)}(G)^* = g \delta_{\alpha\beta}. \tag{94.10}$$

При $\alpha = \beta$ имеем

$$\sum_G |\chi^{(\alpha)}(G)|^2 = g$$

— сумма квадратов модулей характеров неприводимого представления равна порядку группы. Заметим, что этим соотношением можно пользоваться как критерием неприводимости представления — для приводимого представления эта сумма во всяком случае больше g (так она равна ng, если представление содержит в себе n неприводимых частей, которые все различны между собой).

Из (94.10) следует также, что равенство характеров двух неприводимых представлений является не только необходимым, но и достаточным условием их эквивалентности.

Поскольку характеры, относящиеся к элементам одного класса одинаковы, то в сумме (94.10) в действительности имеется всего r независимых членов, и ее можно переписать в виде

$$\sum_C g_C \chi^{(\alpha)}(C) \chi^{(\beta)}(C)^* = g \delta_{\alpha\beta}, \tag{94.11}$$

где суммирование производится по r классам группы (обозначаемым условно буквами C), а g_C — число элементов в классе C.

Поскольку число неприводимых представлений совпадает с числом классов, то величины $f_{\alpha C} = \sqrt{g_C/g}\chi^{(\alpha)}(C)$ образуют квадратную матрицу r^2 величин.

Из имеющих место соотношений ортогональности по первому индексу $\left(\sum_C f_{\alpha C} f^*_{\beta C} = \delta_{\alpha\beta}\right)$ автоматически следуют тогда соотношения ортогональности по второму индексу: $\sum_\alpha f_{\alpha C} f^*_{\alpha C'} = \delta_{CC'}$. Поэтому наряду с (94.11) имеют место формулы

$$\sum_\alpha \chi^{(\alpha)}(C)\chi^{(\alpha)}(C')^* = \frac{g}{g_C}\delta_{CC'}. \tag{94.12}$$

Среди неприводимых представлений всякой группы всегда имеется одно тривиальное, осуществляющееся одной функцией базиса, инвариантной по отношению ко всем преобразованиям группы. Это одномерное представление называется *единичным*; все характеры в нем равны единице. Если в соотношении ортогональности (94.10) или (94.11) одно из представлений — единичное, то для другого получим

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) = \sum_C g_C \chi^{(\alpha)}(C) = 0, \tag{94.13}$$

т. е. сумма характеров всех элементов группы для всякого неединичного представления равна нулю.

Соотношение (94.10) позволяет очень просто произвести разложение всякого приводимого представления на неприводимые, если известны характеры тех и других.

Пусть $\chi(G)$ — характеры некоторого приводимого представления размерности f, и пусть числа $a^{(1)}, a^{(2)}, \ldots, a^{(r)}$ показывают, сколько раз содержатся в нем соответствующие неприводимые представления, так что

$$\sum_{\beta=1}^{r} a^{(\beta)} f_\beta = f \tag{94.14}$$

(f_β — размерности неприводимых представлений). Тогда характеры $\chi(G)$ можно написать в виде

$$\chi(G) = \sum_{\beta=1}^{r} a^{(\beta)} \chi^{(\beta)}(G). \tag{94.15}$$

Умножая это равенство на $\chi^{(\alpha)}(G)^*$ и суммируя по всем G, получим в силу (94.10)

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g}\sum_G \chi(G)\chi^{(\alpha)}(G)^*. \tag{94.16}$$

Рассмотрим представление размерности $f = g$, осуществляемое g функциями $\widehat{G}\psi$, где ψ есть некоторая функция координат общего вида (так что все получающиеся из нее g функций $\widehat{G}\psi$ линейно независимы); такое представление называется *регулярным*. Ясно, что все матрицы этого представления не будут содержать вовсе диагональных элементов, за исключением только матрицы, соответствующей единичному элементу; поэтому будет $\chi(G) = 0$ при $G \neq E$ и $\chi(E) = g$. Разлагая это представление на неприводимые, получим, согласно (94.16), для чисел $a^{(\alpha)}$ значения $a^{(\alpha)} = (1/g)gf^\alpha = f^{(\alpha)}$, т. е. каждое неприводимое представление содержится в рассматриваемом приводимом число раз, равное его размерности. Подставив это в (94.14), найдем соотношение

$$f_1^2 + f_2^2 + \ldots + f_r^2 = g; \tag{94.17}$$

сумма квадратов размерностей неприводимых представлений группы равна ее порядку [1]).

Отсюда следует, в частности, что у абелевых групп (где $r = g$) все неприводимые представления одномерны ($f_1 = f_2 = \ldots = f_r = 1$).

Укажем также, без доказательства, что размерности неприводимых представлений группы являются делителями ее порядка.

Фактическое разложение регулярного представления на неприводимые части осуществляется формулой

$$\psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_a}{g}\sum_G G_{ik}^{(\alpha)*}\widehat{G}\psi. \tag{94.18}$$

Легко проверить, что функции $\psi_i^{(\alpha)}$ ($i = 1, 2, \ldots, f_\alpha$), определяемые этой формулой при заданном значении k, преобразуются друг через друга согласно

$$\widehat{G}\psi_i^{(\alpha)} = \sum_i G_{li}^{(\alpha)}\psi_l^{(\alpha)},$$

[1]) Отметим, что для точечных групп уравнение (94.17) при данных r и g фактически может быть удовлетворено набором целых чисел $f_1, \ldots, f_r$ лишь одним единственным образом.

т. е. являются базисом α-го неприводимого представления. Давая k различные значения, получим, таким образом, f_α различных наборов базисных функций $\psi_i^{(\alpha)}$ для одного и того же неприводимого представления, в соответствии с тем, что каждое неприводимое представление входит в регулярное представление f_α раз.

Произвольную функцию ψ можно представить в виде суммы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям группы. Эта задача решается формулами

$$\psi = \sum_\alpha \sum_i \psi_i^{(\alpha)}, \quad \psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g} \sum_G G_{ii}^{(\alpha)*} \widehat{G}\psi. \tag{94.19}$$

Для доказательства подставим вторую формулу в первую и, произведя суммирование по i, получим

$$\psi = \frac{1}{g} \sum_\alpha f_\alpha \chi^{(\alpha)*}(G) \widehat{G}\psi. \tag{94.20}$$

Заметив, что размерности f_α совпадают с характерами $\chi^{(\alpha)}(E)$ единичного элемента группы, и воспользовавшись соотношением ортогональности (94.12), найдем, что сумма $\sum_\alpha f_\alpha \chi^{(\alpha)*}(G)$ отлична от нуля (и равна g), лишь если G — единичный элемент группы. Поэтому правая часть (94.20) тождественно совпадает с ψ.

Рассмотрим две различные системы функций $\psi_1^{(\alpha)}, \ldots, \psi_{f_\alpha}^{(\alpha)}$ и $\psi_1^{(\beta)}, \ldots, \psi_{f_\beta}^{(\beta)}$, осуществляющие два неприводимых представления группы. Составляя произведения $\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)}$, мы получим систему $f_\alpha f_\beta$ новых функций, которые могут служить базисом нового представления размерности $f_\alpha f_\beta$. Это представление называется *прямым* (или *кронекеровским*) *произведением* первых двух; оно неприводимо, лишь если по крайней мере одно из f_α или f_β равно единице. Легко видеть, что характеры прямого произведения равны произведениям характеров обоих составляющих представлений. Действительно, если

$$\widehat{G}\psi_i^{(\alpha)} = \sum_l G_{li}^{(\alpha)} \psi_l^{(\alpha)}, \quad \widehat{G}\psi_k^{(\beta)} = \sum_m G_{mk}^{(\beta)} \psi_m^{(\beta)},$$

то

$$\widehat{G}\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)} = \sum_{l,m} G_{li}^{(\alpha)} G_{mk}^{(\beta)} \psi_l^{(\alpha)} \psi_m^{(\beta)};$$

отсюда для характеров, которые обозначим как $(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G)$, получим

$$(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) = \sum_{i,k} G_{ii}^{(\alpha)} G_{kk}^{(\beta)} = \sum_{i} G_{ii}^{(\alpha)} \sum_{k} G_{kk}^{(\beta)},$$

т. е.

$$(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) = \chi^{(\alpha)}(G)\chi^{(\beta)}(G). \tag{94.21}$$

Оба перемножаемые неприводимые представления могут, в частности, совпадать; в этом случае мы имеем два различных набора функций $\psi_1, \ldots, \psi_f$ и $\varphi_1, \ldots, \varphi_f$, осуществляющих одно и то же представление, а прямое произведение представления само на себя осуществляется f^2 функциями $\psi_i\varphi_k$, и имеет характеры

$$(\chi \times \chi)(G) = [\chi(G)]^2.$$

Это приводимое представление можно сразу разбить на два представления меньшей размерности (но, вообще говоря, все еще приводимые). Одно из них осуществляется $f(f+1)/2$ функциями $\psi_i\varphi_k + \psi_k\varphi_i$, а другое $f(f-1)/2$ функциями $\psi_i\varphi_k - \psi_k\varphi_i$ $(i \neq k)$ (очевидно, что функции каждого из этих наборов преобразуются только друг через друга). Первое называется *симметричным произведением* представления самого на себя (его характеры обозначаются символом $[\chi^2](G)$), а второе — *антисимметричным произведением* (его характеры обозначаются символом $\{\chi^2\}(G)$).

Для определения характеров симметричного произведения пишем

$$\widehat{G}(\psi_i\varphi_k + \psi_k\varphi_i) = \sum_{l,m} G_{li}G_{mk}(\psi_l\varphi_m + \psi_m\varphi_l) =$$
$$= \frac{1}{2}\sum_{l,m}(G_{li}G_{mk} + G_{mi}G_{lk})(\psi_l\varphi_m + \psi_m\varphi_l).$$

Отсюда имеем для характера

$$[\chi^2](G) = \frac{1}{2}\sum_{i,k}(G_{ii}G_{kk} + G_{ik}G_{ki}).$$

Но

$$\sum_i G_{ii} = \chi(G), \quad \sum_{i,k} G_{ik}G_{ki} = \chi(G^2);$$

таким образом, окончательно получим формулу

$$[\chi^2](G) = \frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2 + \chi(G^2)\}, \tag{94.22}$$

позволяющую определить характеры симметричного произведения представления самого на себя по характерам исходного представления. Совершенно аналогичным образом найдем для характеров антисимметричного произведения формулу [1])

$$\{\chi^2\}(G) = \frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2 - \chi(G^2)\}. \tag{94.23}$$

Если функции ψ_i и φ_i совпадают, то с их помощью можно, очевидно, определить лишь симметричное произведение, осуществляемое квадратами ψ_i^2 и произведениями $\psi_i\psi_k$ $(i \neq k)$. В применениях приходится встречаться и с симметричными произведениями более высоких степеней; их характеры можно получить аналогичным образом.

Отметим важное для дальнейшего свойство прямых произведений. Разложение прямого произведения двух различных неприводимых представлений на неприводимые части содержит единичное представление (причем один только раз), лишь если перемножаемые представления являются комплексно сопряженными. В случае вещественных представлений единичное представление содержится лишь в прямом произведении неприводимого представления самого на себя (причем, очевидно, в его симметричной части). Действительно, чтобы узнать, содержится ли в представлении (94.21) единичное представление, надо (согласно (94.16)) просто просуммировать его характеры по G (и разделить результат на порядок группы g). Сделанное утверждение следует тогда прямо из соотношений ортогональности (94.10).

Итак, сделаем несколько замечаний о неприводимых представлениях группы, являющейся прямым произведением двух других групп (не смешивать с прямым произведением двух представлений одной и той же группы!). Если функции $\psi_i^{(\alpha)}$ осуществляют неприводимое представление группы $\boldsymbol{A}$, а функции $\psi_k^{(\beta)}$ — то же для группы $\boldsymbol{B}$, то произведения $\psi_k^{(\beta)}\psi_i^{(\alpha)}$ будут базисом $f_\alpha f_\beta$-мерного представления группы $\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}$, причем представления неприводимого. Характеры этого представления получаются перемножением соответствующих характеров исходных представлений (ср. вывод формулы (94.21)); элементу $C = AB$ группы $\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}$ соответствует характер

$$\chi(C) = \chi^{(\alpha)}(A)\chi^{(\beta)}(B). \tag{94.24}$$

[1]) Полезно заметить, что для представлений с размерностью 2 характеры $\{\chi^2\}(G)$ совпадают с определителями линейных преобразований G, в чем легко убедиться прямым вычислением.

Перемножив, таким образом, друг с другом все неприводимые представления групп $\boldsymbol{A}$ и $\boldsymbol{B}$, мы получим все неприводимые представления группы $\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}$.

§ 95. Неприводимые представления точечных групп

Перейдем теперь к конкретному определению неприводимых представлений точечных групп. Огромное большинство молекул обладает лишь осями симметрии второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Поэтому мы не будем рассматривать группы икосаэдра $\boldsymbol{Y}$, $\boldsymbol{Y}_h$; группы $\boldsymbol{C}_n$, $\boldsymbol{C}_{nh}$, $\boldsymbol{C}_{nv}$, $\boldsymbol{D}_n$, $\boldsymbol{D}_{nh}$ будем рассматривать лишь со значениями $n = 1, 2, 3, 4, 6$, а группы $\boldsymbol{S}_{2n}$, $\boldsymbol{D}_{nd}$ — с $n = 1, 2, 3$.

Характеры представлений этих групп даны в табл. 7. Изоморфные группы имеют одинаковые представления и приводятся вместе в одной таблице. Числа перед символами элементов группы в первых строках указывают числа элементов в соответствующих классах (см. § 93). В первых столбцах указаны принятые условные обозначения представлений. Одномерные представления обозначаются буквами A, B, двумерные — буквой E, а трехмерные — F (обозначение E для двумерного неприводимого представления не смешивать с обозначением E для единичного элемента группы!)[1]). Функции базисов представлений A симметричны, а функции B — антисимметричны по отношению к поворотам вокруг главной оси n-го порядка. Функции различной симметрии по отношению к отражению σ_h отличаются количеством штрихов (один или два), а индексы g и u указывают на симметрию по отношению к инверсии. Вместе с обозначениями представлений буквами x, y, z указано по какому представлению преобразуются сами координаты; ось z везде выбрана вдоль главной оси симметрии. Буквы ε и ω обозначают:

$$\varepsilon = e^{2\pi i/3}, \quad \omega = e^{2\pi i/6} = -\omega^4,$$
$$\varepsilon + \varepsilon^2 = -1, \quad \omega^2 - \omega = -1.$$

Наиболее просто определение неприводимых представлений для циклических групп (группы $\boldsymbol{C}_n$, $\boldsymbol{S}_n$). Циклическая группа, как и всякая абелева группа, имеет лишь одномерные представления. Пусть G — производящий элемент группы (т. е. элемент, возведение которого в последовательные степени дает все элементы группы). Поскольку $G^g = E$ (g — порядок группы), то

[1]) Причина, по которой два комплексно сопряженных одномерных представления обозначаются как одно двумерное, выяснится в § 96.

Таблица 7

Характеры неприводимых представлений точечных групп

$\boldsymbol{C}_i$	$\boldsymbol{C}_2$	$\boldsymbol{C}_s$	E E E	I C_2 σ
A_g	$A; z$	$A'; x; y$	1	−1
$A_u; x; y; z$	$B; x; y$	$A''; z$	1	−1

$\boldsymbol{C}_3$	E	C_3	C_3^2
$A; z$	1	1	1
$E; x \pm iy$	1	ε	ε^2
	1	ε^2	ε

$\boldsymbol{C}_{2h}$	$\boldsymbol{C}_{2v}$	$\boldsymbol{D}_2$	E E E	C_2 C_2 C_2^z	σ_h σ_v C_2^y	I σ_v' C_2^x
A_g	$A_1; z$	A	1	1	1	1
B_g	$B_2; y$	$B_3; x$	1	−1	−1	1
$Au; z$	A_2	$B_1; z$	1	1	−1	−1
$B_u; x; y$	$B_1; x$	$B_2; y$	1	−1	1	−1

$\boldsymbol{C}_{3v}$	$\boldsymbol{D}_3$	E E	$2C_3$ $2C_3$	$3\sigma_v$ $3U_2$
$A_1; z$	A_1	1	1	1
A_2	$A_2; z$	1	1	−1
$E; x, y$	$E; x, y$	2	−1	0

$\boldsymbol{C}_4$	$\boldsymbol{S}_4$	E E	C_4 S_4	C_2 C_2	C_4^3 S_4^3
$A; z$	A	1	1	1	1
B	$B; z$	1	−1	1	−1
$E; x \pm iy$	$E; x \pm iy$	1	i	−1	$-i$
		1	$-i$	−1	i

$\boldsymbol{C}_6$	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
$A; z$	1	1	1	1	1	1
B	1	−1	1	−1	1	−1
E_1	1	ω^2	$-\omega$	1	ω^2	$-\omega$
	1	$-\omega$	ω^2	1	$-\omega$	ω^2
$E_2; x \pm iy$	1	ω	ω^2	−1	$-\omega$	$-\omega^2$
	1	$-\omega^2$	$-\omega$	−1	ω^2	ω

$\boldsymbol{C}_{4v}$	$\boldsymbol{D}_4$	$\boldsymbol{D}_{2d}$	E E E	C_2 C_2 C_2	$2C_4$ $2C_4$ $2S_4$	$2\sigma_v$ $2U_2$ $2U_2$	$2\sigma_v'$ $2U_2'$ $2\sigma_d$
$A_1; z$	A_1	A_1	1	1	1	1	1
A_2	$A_2; z$	A_2	1	1	1	−1	−1
B_1	B_1	B_1	1	1	−1	1	−1
B_2	B_2	$B_2; z$	1	1	−1	−1	1
$E; x, y$	$E; x, y$	$E; x, y$	2	−2	0	0	0

Таблица 7 (*продолжение*)

$\boldsymbol{D}_6$	$\boldsymbol{C}_{6v}$	$\boldsymbol{D}_{sh}$	E E E	C_2 C_2 σ_h	$2C_3$ $2C_3$ $2C_3$	$2C_6$ $2C_6$ $2S_3$	$3U_2$ $3\sigma_v$ $3U_2$	$3U_2'$ $3\sigma_v'$ $3\sigma_v$
A_1	$A_1; z$	A_1'	1	1	1	1	1	1
$A_2; z$	A_2	A_2'	1	1	1	1	−1	−1
B_1	B_2	A_1''	1	−1	1	−1	1	−1
B_2	B_1	$A_2''; z$	1	−1	1	−1	−1	1
E_2	E_2	$E'; x, y$	2	2	−1	−1	0	0
$E_1; x, y$	$E_1; x, y$	E''	2	−2	−1	1	0	0

$\boldsymbol{T}$	E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$	$\boldsymbol{O}$	$\boldsymbol{T}_d$	E E	$8C_3$ $8C_3$	$3C_2$ $3C_2$	$6C_2$ $6\sigma_d$	$6C_4$ $6S_4$
A	1	1	1	1	A_1	A_1	1	1	1	1	1
E	1	1	ε	ε^2	A_2	A_2	1	1	1	−1	−1
	1	1	ε^2	ε	E	E	2	−1	2	0	0
$F; x, y, z$	3	−1	0	0	F_2	$F_2; x, y, z$	3	0	−1	1	−1
					$F_1; x, y, z$	F_1	3	0	−1	−1	1

ясно, что при воздействии оператора $\widehat{G}$ на функцию базиса ψ последняя может умножиться только на $\sqrt[g]{1}$, т. е. [1])

$$\widehat{G}\psi = e^{2\pi ik/g}\psi, \quad k = 1, 2, \ldots, g.$$

Группа $\boldsymbol{C}_{2h}$ (и изоморфные с ней $\boldsymbol{C}_{2v}$ и $\boldsymbol{D}_2$) абелева, так что все ее неприводимые представления тоже одномерны, причем характеры могут быть равны только ± 1 (так как квадрат каждого элемента есть E).

Далее, рассмотрим группу $\boldsymbol{C}_{3v}$. По сравнению с группой $\boldsymbol{C}_3$ здесь прибавляются отражения σ_v в вертикальных плоскостях (относящиеся все к одному классу). Функция, инвариантная по отношению к повороту вокруг оси (функция базиса представления A группы $\boldsymbol{C}_3$), может быть симметричной или антисимметричной по отношению к отражениям σ_v. Функции же, умножающиеся при повороте C_3 на ε и ε^2 (функции базисов комплексно сопряженных представлений E), при отражении переходят друг в друга [2]). Из этих рассуждений следует, что группа $\boldsymbol{C}_{3v}$ (и изоморфная с ней $\boldsymbol{D}_3$) имеет два одномерных и одно двумерное неприводимое представление с характерами, указанными в

[1]) Для точечной группы $\boldsymbol{C}_n$ в качестве функций ψ можно, например, выбрать функции $\psi = e^{ik\varphi}$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$, где φ — угол поворота вокруг оси, отсчитываемый от некоторого определенного направления,

[2]) Эти функции можно взять, например, в виде $\psi_1 = e^{i\varphi}$, $\psi_2 = e^{-i\varphi}$. При отражении в вертикальной плоскости φ меняет знак.

таблице. В том, что мы действительно нашли все неприводимые представления, можно убедиться, из того, что сумма $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$, т. е. равна порядку группы.

Аналогичными рассуждениями находятся характеры представлений других групп такого же типа ($\boldsymbol{C}_{4v}, \boldsymbol{C}_{6v}$).

Группа $\boldsymbol{T}$ получается из группы $\boldsymbol{D}_2 \equiv \boldsymbol{V}$ добавлением поворотов вокруг четырех наклонных осей третьего порядка. Функция, инвариантная по отношению к преобразованиям группы $\boldsymbol{V}$ (базис представления A), может умножаться при повороте C_3 на 1, ε или ε^2. Функции же базиса трех одномерных представлений B_1, B_2, B_3 группы $\boldsymbol{V}$ при поворотах вокруг осей третьего порядка переходят друг в друга (что видно, если взять, например, в качестве этих функций сами координаты x, y, z). Таким образом, получаем три одномерных и одно трехмерное неприводимое представление ($1^2 + 1^2 + 1^2 + 3^2 = 12$).

Наконец, рассмотрим изоморфные группы $\boldsymbol{O}$ и $\boldsymbol{T}_d$. Группа $\boldsymbol{T}_d$ получается из группы $\boldsymbol{T}$ добавлением отражений σ_d в плоскостях, каждая из которых проходит через две оси третьего порядка. Функция базиса единичного представления A группы $\boldsymbol{T}$ может быть симметричной или антисимметричной по отношению к этим отражениям (относящимся все к одному классу), что дает два одномерных представления группы $\boldsymbol{T}_d$. Функции, умножающиеся на ε или ε^2 при повороте вокруг оси третьего порядка (базис комплексно сопряженных представлений E группы $\boldsymbol{T}$), при отражении в плоскости, проходящей через эту ось, переходят друг в друга, так что получается одно двумерное представление.

Наконец, из трех функций базиса представления F группы $\boldsymbol{T}$ одна преобразуется при отражении сама через себя (причем может остаться неизменной или изменить знак), а две другие — переходят друг в друга. Таким образом, получаем всего два одномерных, одно двумерное и два трехмерных представления[1]).

Что касается остальных интересующих нас точечных групп, то их представления можно получить непосредственно из уже выписанных, если заметить, что эти группы являются прямыми произведениями рассмотренных уже групп на группу $\boldsymbol{C}_i$ (или $\boldsymbol{C}_s$). Именно,

$$\boldsymbol{C}_{3h} = \boldsymbol{C}_3 \times \boldsymbol{C}_s, \quad \boldsymbol{D}_{2h} = \boldsymbol{D}_2 \times \boldsymbol{C}_i, \quad \boldsymbol{D}_{3d} = \boldsymbol{D}_3 \times \boldsymbol{C}_i, \quad \boldsymbol{O}_h = \boldsymbol{O} \times \boldsymbol{C}_i,$$
$$\boldsymbol{C}_{4h} = \boldsymbol{C}_4 \times \boldsymbol{C}_i, \quad \boldsymbol{D}_{4h} = \boldsymbol{D}_4 \times \boldsymbol{C}_i, \quad \boldsymbol{D}_{6h} = \boldsymbol{D}_6 \times \boldsymbol{C}_i,$$
$$\boldsymbol{C}_{6h} = \boldsymbol{C}_6 \times \boldsymbol{C}_i, \quad \boldsymbol{S}_6 = \boldsymbol{C}_3 \times \boldsymbol{C}_i, \quad \boldsymbol{T}_h = \boldsymbol{T} \times \boldsymbol{C}_i.$$

[1]) Упомянем, что неприводимые представления большей размерности (4-й и 5-й) имеются в группах икосаэдра.

Каждое из этих прямых произведений имеет вдвое больше неприводимых представлений, чем исходная группа, причем половина из них симметрична (обозначаются индексом g), а другая половина антисимметрична (индекс u) по отношению к инверсии.

Характеры этих представлений получаются из характеров представлений исходной группы умножением на ± 1 (в соответствии с правилом (94.24)). Так, для группы $\boldsymbol{D}_{3d}$ получим представления:

$\boldsymbol{D}_{3d}$	E	$2C_3$	$3U_2$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1
E_g	2	−1	0	2	−1	0
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1
E_u	2	−1	0	−2	1	0

§ 96. Неприводимые представления и классификация термов

Квантовомеханические применения теории групп основаны на том, что уравнение Шредингера для физической системы (атома, молекулы) инвариантно по отношению к преобразованиям симметрии этой системы [1]). Из этого обстоятельства непосредственно следует, что после применения элементов группы к функции, удовлетворяющей уравнению Шредингера при некотором значении энергии (собственное значение), должны снова получаться решения того же уравнения с тем же значением энергии. Другими словами, при преобразовании симметрии волновые функции стационарных состояний системы, относящихся к одному и тому же уровню энергии, преобразуются друг через друга, т. е. осуществляют некоторое представление группы. Существенно, что это представление неприводимо. Действительно, функции, непременно преобразующиеся друг через друга при преобразованиях симметрии, во всяком случае должны относиться к одному и тому же уровню энергии; совпадение же собственных значений энергий, относящихся к нескольким группам функций (на которые можно разбить базис приводимого

[1]) Методы теории групп были впервые введены в квантовую механику *Вигнером* (*E. P. Wigner*, 1926).

представления), не преобразующихся друг через друга, было бы невероятной случайностью[1]).

Таким образом, каждому уровню энергии системы соответствует некоторое неприводимое представление ее группы симметрии. Размерность этого представления определяет кратность вырождения данного уровня, т. е. число различных состояний с данной энергией. Заданием неприводимого представления определяются все свойства симметрии данного состояния — его поведение по отношению к различным преобразованиям симметрии.

Неприводимые представления с размерностью, большей чем единица, имеются только в тех группах, которые содержат некоммутативные элементы (абелевы группы имеют лишь одномерные неприводимые представления). Уместно по этому поводу напомнить, что связь вырождения с наличием некоммутативных друг с другом (но коммутативных с гамильтонианом) операторов была выяснена уже раньше из соображений, не связанных с теорией групп (см. § 10).

Ко всем этим утверждениям необходимо сделать существенную оговорку. Как уже в свое время указывалось (см. § 18), симметрия по отношению к изменению знака времени (имеющая место в отсутствие магнитного поля) приводит в квантовой механике к тому, что комплексно сопряженные волновые функции должны относиться к одному и тому же собственному значению энергии. Отсюда следует, что если некоторый набор функций и набор комплексно сопряженных с ними функций осуществляют различные (не эквивалентные) неприводимые представления группы, то эти два комплексно сопряженных представления должны рассматриваться вместе как одно «физически неприводимое» представление с удвоенной размерностью (что и будет подразумеваться везде ниже). В предыдущем параграфе мы имели примеры таких представлений. Так, группа $\boldsymbol{C}_3$ имеет только одномерные представления; однако два из них комплексно сопряжены и физически соответствуют двукратно вырожденным уровням энергии. (При наличии магнитного поля симметрия по отношению к изменению знака времени не имеет места, и потому комплексно сопряженным представлениям соответствуют различные уровни энергии[2]).)

[1]) Если только на это нет особых причин. Напомним в этой связи о «случайном» вырождении, возникающем в результате того, что гамильтониан системы может иметь симметрию более высокую, чем чисто геометрическая симметрия, о которой идет речь в этой главе (ср. конец § 36).

[2]) Строго говоря, вещественность характеров (т. е. эквивалентность комплексно сопряженных представлений) не является достаточным условием

Предположим, что физическая система подвергается воздействию некоторого возмущения (система помещается во внешнем поле). Возникает вопрос о том, в какой мере может возмущение привести к расщеплению вырожденных уровней. Внешнее поле имеет, само по себе, некоторую собственную симметрию[1]). Если эта симметрия — та же или более высокая[2]), чем симметрия невозмущенной системы, то симметрия возмущенного гамильтониана $\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}$ совпадает с симметрией невозмущенного оператора $\widehat{H}_0$. Ясно, что в этом случае никакого расщепления вырожденных уровней не произойдет. Если же симметрия возмущения ниже симметрии невозмущенной системы, то симметрия гамильтониана $\widehat{H}$ будет совпадать с симметрией возмущения $\widehat{V}$. Волновые функции, которые осуществляли неприводимое представление группы симметрии оператора $\widehat{H}_0$, будут осуществлять также и представление группы симметрии возмущенного оператора $\widehat{H}$, но это представление может оказаться приводимым, что означает расщепление вырожденного уровня. Покажем на примере, каким образом математический аппарат теории групп позволяет решить конкретно вопрос о расщеплении того или иного уровня.

Пусть невозмущенная система обладает симметрией $\boldsymbol{T}_d$. Рассмотрим трехкратно вырожденный уровень, соответствующий неприводимому представлению F_2 этой группы; характеры этого представления равны

E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
3	0	-1	1	-1

.

Предположим, что система подвергается воздействию возмущения с симметрией $\boldsymbol{C}_{3v}$ (с осью третьего порядка, совпадающей с одной из таких осей группы $\boldsymbol{T}_d$). Три волновые функции вырожденного уровня осуществляют представление группы $\boldsymbol{C}_{3v}$ (явля-

---

для обеспечения возможности выбора вещественных функций базиса представления группы. Для неприводимых представлений точечных групп это, однако, так (но это уже не так для «двойных» точечных групп — см. § 99).

[1]) Речь может идти, например, об уровнях энергии d- и f-оболочек ионов в кристаллической решетке, слабо взаимодействующих с окружающими атомами. Возмущением (внешним полем) является в этом случае поле, действующее на ион со стороны остальных атомов.

[2]) Если группа симметрии $\boldsymbol{H}$ является подгруппой группы $\boldsymbol{G}$, то говорят, что $\boldsymbol{H}$ соответствует симметрии более низкой, чем более высокая симметрия группы $\boldsymbol{G}$. Очевидно, что симметрия суммы двух выражений, из которых одно обладает симметрией $\boldsymbol{G}$, а другое — $\boldsymbol{H}$, совпадает с более низкой симметрией $\boldsymbol{H}$.

ющейся подгруппой группы $\boldsymbol{T}_d$), причем характеры этого представления просто равны характерам тех же элементов в исходном представлении группы $\boldsymbol{T}_d$, т. е.

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
3	0	1

Однако это представление приводимо. Зная характеры неприводимых представлений группы $\boldsymbol{C}_{3v}$, легко произвести его разложение на неприводимые части (по общему правилу (94.16)). Таким образом, найдем, что оно распадается на представления A_1 и E группы $\boldsymbol{C}_{3v}$. Трехкратно вырожденный уровень F_2 расщепляется, следовательно, на один невырожденный уровень A_1 и один двукратно вырожденный уровень E. Если та же система подвергается воздействию возмущения с симметрией $\boldsymbol{C}_{2v}$ (тоже являющейся подгруппой группы $\boldsymbol{T}_d$), то волновые функции того же уровня F_2 дадут представление с характерами

E	C_2	σ_v	σ_v'
3	-1	1	1

Разлагая его на неприводимые части, найдем, что оно содержит представления A_1, B_1, B_2. Таким образом, в этом случае произойдет полное расщепление уровня на три невырожденных.

§ 97. Правила отбора для матричных элементов

Теория групп позволяет не только произвести классификацию термов любой симметричной физической системы, но и дает простой метод нахождения правил отбора для матричных элементов различных величин, характеризующих систему.

Этот метод основан на следующей общей теореме. Пусть $\psi_i^{(\alpha)}$ — одна из функций базиса неприводимого (неединичного) представления группы симметрии. Тогда ее интеграл по всему пространству [1]) тождественно обращается в нуль:

$$\int \psi_i^{(\alpha)}\, dq = 0. \tag{97.1}$$

Доказательство основано на очевидном обстоятельстве, что взятый по всему пространству интеграл инвариантен по отношению к любому преобразованию системы координат, в том числе

[1]) Подразумевается конфигурационное пространство данной физической системы.

по отношению к любому преобразованию симметрии. Поэтому

$$\int \psi_i^{(\alpha)}\,dq = \int \widehat{G}\psi_i^{(\alpha)}\,dq = \int \sum_k G_{ki}^{(\alpha)}\psi_k^{(\alpha)}\,dq.$$

Просуммируем это равенство по всем элементам группы. Интеграл слева просто умножается на порядок группы g, и мы получаем

$$g\int \psi_i^{(\alpha)}\,dq = \sum_k \int \psi_k^{(\alpha)} \sum_G G_{ki}^{(\alpha)}\,dq.$$

Но для всякого неединичного неприводимого представления имеем тождественно $\sum_G G_{ki}^{(\alpha)} = 0$ (это — частный случай соотношений ортогональности (94.7), когда одно из неприводимых представлений единичное). Тем самым теорема доказана.

Если ψ — функция, относящаяся к базису некоторого приводимого представления группы, то интеграл $\int \psi\,dq$ будет отличен от нуля, лишь если это представление содержит в себе единичное. Эта теорема непосредственно следует из предыдущей.

Матричные элементы физической величины f даются интегралами

$$\langle \beta k|f|\alpha i\rangle = \int \psi_k^{(\beta)}\widehat{f}\psi_i^{(\alpha)}\,dq, \tag{97.2}$$

где индексы α, β отличают различные уровни энергии системы, а индексы i, k нумеруют волновые функции, относящиеся к одному и тому же вырожденному уровню[1]). Обозначим неприводимые представления группы симметрии данной физической системы, осуществляемые функциями $\psi_i^{(\alpha)}$ и $\psi_k^{(\beta)}$, символами $D^{(\alpha)}$ и $D^{(\beta)}$. Символом же D_f обозначим представление той же группы, отвечающее симметрии величины f; оно зависит от тензорного характера f. Так, если f — истинный скаляр, то ее оператор $\widehat{f}$ инвариантен по отношению ко всем преобразованиям симметрии, так что D_f — единичное представление. То же самое относится и к псевдоскалярной величине, если группа содержит только оси симметрии; если же группа содержит также и отражения, то D_f — одномерное, но неединичное представление. Если f — векторная величина, то D_f — представление, осуществляемое тремя преобразующимися друг через друга

[1]) Поскольку после перехода к «физически неприводимым» представлениям функции базиса могут быть выбраны вещественными, мы не делаем в (97.2) различия между волновыми функциями и их комплексно сопряженными.

компонентами вектора; это представление, вообще говоря, различно для полярных и аксиальных векторов.

Произведения $\psi_k^{(\beta)} \widehat{f} \psi_i^{(\alpha)}$ осуществляют представление группы, выражающееся прямым произведением $D^{(\beta)} \times D_f \times D^{(\alpha)}$. Матричные элементы отличны от нуля, если это представление содержит в себе единичное, или, что то же, если прямое произведение $D^{(\beta)} \times D^{(\alpha)}$ содержит в себе D_f. Практически удобнее разлагать на неприводимые части произведение $D^{(\alpha)} \times D_f$; тем самым мы сразу узнаем все типы $D^{(\beta)}$ состояний, для переходов в которые (из состояния типа $D^{(\alpha)}$) матричные элементы отличны от нуля.

В простейшем случае скалярной величины, когда D_f — единичное представление, отсюда сразу следует, что отличны от нуля матричные элементы лишь для переходов между состояниями одинакового типа (действительно, прямое произведение $D^{(\alpha)} \times D^{(\beta)}$ двух различных неприводимых представлений не содержит единичное представление, но оно всегда содержится в прямом произведении неприводимого представления самого на себя). Это есть наиболее общая формулировка теоремы, с частными случаями которой мы уже неоднократно встречались.

Особого рассмотрения требуют диагональные по энергии матричные элементы, т. е. элементы для переходов между состояниями, относящимися к одному и тому же терму (в отличие от переходов между состояниями, относящимися к двум различным термам одинакового типа). В этом случае мы имеем всего одну (а не две различные) систему функций $\psi_1^{(\alpha)}, \psi_2^{(\alpha)}, \ldots$ Правила отбора находятся здесь различным образом в зависимости от поведения величины f при обращении времени.

Рассмотрим состояние, описывающееся волновой функцией вида $\psi = \sum_i c_i \psi_i^{(\alpha)}$. Среднее значение величины f в этом состоянии дается суммой

$$\overline{f} = \sum_{i,k} c_k^* c_i \langle \alpha k | f | \alpha i \rangle.$$

В состоянии же с комплексно сопряженной волновой функцией $\psi^* = \sum c_i^* \psi_i^{(\alpha)}$ имеем

$$\overline{f} = \sum_{i,k} c_k c_i^* \langle \alpha k | f | \alpha i \rangle \sum_{i,k} c_i c_k^* \langle \alpha i | f | \alpha k \rangle.$$

Если величина f инвариантна по отношению к обращению времени, то оба состояния не только относятся к одному и тому же

уровню энергии, но должны иметь также и одинаковое значение $\overline{f}$. Ввиду произвольности коэффициентов c_i это значит, что

$$\langle \alpha k|f|\alpha i\rangle = \langle \alpha i|f|\alpha k\rangle.$$

Легко показать, что тогда для нахождения правил отбора надо рассматривать не прямое произведение $D^{(\alpha)} \times D^{(\alpha)}$, а лишь его симметричную часть $[D^{(\alpha)^2}]$; отличные от нуля матричные элементы существуют, если $[D^{(\alpha)^2}]$ содержит в себе D_f [1]).

Если же величина f меняет знак при обращении времени, то замена $\psi \to \psi^*$ должна сопровождаться изменением знака $\overline{f}$. Отсюда тем же способом находим, что

$$\langle \alpha k|f|\alpha i\rangle = -\langle \alpha i|f|\alpha k\rangle.$$

В этом случае правила отбора определяются разложением антисимметричной части прямого произведения: $\{D^{(\alpha)^2}\}$.

З а д а ч и

1. Найти правила отбора для матричных элементов электрического $\mathbf{d}$ и магнитного $\boldsymbol{\mu}$ дипольных моментов при наличии симметрии $\boldsymbol{O}$.

Р е ш е н и е. Группа $\boldsymbol{O}$ не содержит отражений; поэтому полярные ($\mathbf{d}$) и аксиальные ($\boldsymbol{\mu}$) векторы преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению — F_1. Разложения прямых произведений F_1 с другими представлениями группы $\boldsymbol{O}$:

$$\begin{aligned} &F_1 \times A_1 = F_2, \quad F_1 \times A_2 = F_1, \qquad F_1 \times E = F_1 + F_2, \\ &F_1 \times F_1 = A_1 + E + F_1 + F_2, \qquad F_1 \times F_2 = A_2 + E + F_1 + F_2. \end{aligned} \tag{1}$$

Поэтому отличны от нуля недиагональные (по энергии) матричные элементы для переходов

$$F_1 \leftrightarrow A_1, E, F_1, F_2; \quad F_2 \leftrightarrow A_2, E, F_1, F_2.$$

Симметричные и антисимметричные произведения неприводимых представлений группы $\boldsymbol{O}$ равны

$$\begin{gathered} [A_1^2] = [A_2^2] = A_1, \quad [E^2] = A_1 + E, \quad [F_1^2] = [F_2^2] = A_1 + E + F_2, \\ \{E^2\} = A_2, \quad \{F_1^2\} = \{F_2^2\} = F_1. \end{gathered} \tag{2}$$

Симметричные произведения не содержат F_1; поэтому диагональные (по энергии) матричные элементы вектора $\mathbf{d}$ (инвариантного по отношению к обращению времени) отсутствуют. Магнитный же момент (меняющий знак при обращении времени) имеет диагональные матричные элементы для состояний F_1 и F_2.

2. То же при симметрии $\boldsymbol{D}_{3d}$.

Р е ш е н и е. Законы преобразований векторов $\mathbf{d}$ и $\boldsymbol{\mu}$ в группе $\boldsymbol{D}_{3d}$ различны:

$$\begin{aligned} &d_x, d_y \sim E_u, \qquad d_z \sim A_{2u}, \\ &\mu_x, \mu_y \sim E_g, \qquad \mu_z \sim A_{2g} \end{aligned}$$

[1]) Произведение $[D^{(\alpha)^2}]$ всегда содержит в себе единичное представление, так что диагнональные элементы (как и не диагональные между состояниями одинакового типа) для скалярной величины отличны от нуля.

(здесь и ниже в задачах знак $\sim$ означает слова «преобразуется по представлению»). Имеем

$$\begin{aligned} E_u \times A_{1g} = E_u \times A_{2g} = E_u, \qquad & E_u \times A_{1u} = E_u \times A_{2u} = E_g, \\ E_u \times E_u = A_{1g} + A_{2g} + E_g, \qquad & E_u \times E_g = A_{1u} + A_{2u} + E_u. \end{aligned} \tag{3}$$

Поэтому отличны от нуля недиагональные матричные элементы от d_x, d_y для переходов $E_u \leftrightarrow A_{1g}, A_{2g}, E_g$; $E_g \leftrightarrow A_{1u}, A_{2u}, E_u$. Таким же образом найдем правила отбора

$$\begin{array}{ll} \text{для } d_z\text{:} & A_{1g} \leftrightarrow A_{2u};\ A_{2g} \leftrightarrow A_{1u};\ E_g \leftrightarrow E_u; \\ \text{для } \mu_x,\ \mu_y\text{:} & E_g \leftrightarrow A_{1g}, A_{2g}, E_g;\ E_u \leftrightarrow A_{1u}, A_{2u}, E_u; \\ \text{для } \mu_z\text{:} & A_{1g} \leftrightarrow A_{2g};\ A_{1u} \leftrightarrow A_{2u};\ E_g \leftrightarrow E_g;\ E_u \leftrightarrow E_u. \end{array}$$

Симметричные и антисимметричные произведения неприводимых представлений группы $\boldsymbol{D}_{3d}$ равны

$$\begin{gathered} [A_{1g}^2] = [A_{1u}^2] = [A_{2g}^2] = [A_{2u}^2] = A_{1g}, \\ [E_g^2] = [E_u^2] = E_g + A_{1g}, \\ \{E_g^2\} = \{E_u^2\} = A_{2g}. \end{gathered} \tag{4}$$

Отсюда видно, что диагональные (по энергии) матричные элементы отсутствуют у всех компонент $\mathbf{d}$; для вектора $\boldsymbol{\mu}$ диагональные матричные элементы имеются у μ_z для переходов между состояниями, относящимися к вырожденному уровню типа E_g или E_u.

3. Найти правила отбора для матричных элементов тензора электрического квадрупольного момента Q_{ik} при симметрии $\boldsymbol{O}$.

Р е ш е н и е. Компоненты тензора Q_{ik} (симметричный тензор с равной нулю суммой Q_{ii}) по отношению к группе $\boldsymbol{O}$ преобразуются по законам:

$$Q_{xy}, \quad Q_{xz}, \quad Q_{yz} \sim F_2,$$

$$Q_{xx} + \varepsilon Q_{yy} + \varepsilon^2 Q_{zz},\ Q_{xx} + \varepsilon^2 Q_{yy} + \varepsilon Q_{zz} \sim E \quad (\varepsilon = e^{2\pi i/3}).$$

Разлагая прямые произведения F_2 и E со всеми представлениями группы, найдем правила отбора для недиагональных матричных элементов:

$$\begin{array}{lll} \text{для} & Q_{xy}, Q_{xz}, Q_{yz}\text{:} & F_1 \leftrightarrow A_2, E, F_1, F_2;\ F_2 \leftrightarrow A_1, E, F_1, F_2; \\ \text{для} & Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}\text{:} & E \leftrightarrow A_1, A_2, E;\ F_1 \leftrightarrow F_1, F_2;\ F_2 \leftrightarrow F_2. \end{array}$$

Диагональные матричные элементы имеются (как видно из (2)) в следующих состояниях:

$$\begin{array}{lll} \text{для} & Q_{xy}, Q_{xz}, Q_{yz}\text{:} & F_1,\ F_2, \\ \text{для} & Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}\text{:} & E,\ F_1,\ F_2. \end{array}$$

4. То же при симметрии $\boldsymbol{D}_{3d}$.

Р е ш е н и е. Законы преобразования компонент Q_{ik} по отношению к группе $\boldsymbol{D}_{3d}$:

$$Q_{zz} \sim A_{1g}; \quad Q_{xx} - Q_{yy}, \quad Q_{xy} \sim E_g; \quad Q_{xz}, \quad Q_{yz} \sim E_g.$$

Компонента Q_{zz} ведет себя как скаляр. Разлагая прямые произведения E_g со всеми представлениями группы, найдем правила отбора для недиагональных матричных элементов остальных компонент Q_{ik}:

$$E_g \leftrightarrow A_{1g}, A_{2g}, E_g; \quad E_u \leftrightarrow A_{1u}, A_{2u}, E_u.$$

Диагональные элементы отличны от нуля (как видно из (4)) только для состоянии E_g и E_u.

§ 98. Непрерывные группы

Помимо конечных точечных групп, перечисленных в § 93, существуют *непрерывные точечные группы* с бесконечным числом элементов. Это — группы *аксиальной* и *сферической* симметрий.

Простейшей из групп аксиальной симметрии является группа $\boldsymbol{C}_\infty$, содержащая повороты $C(\varphi)$ на произвольный угол φ вокруг оси симметрии (ее называют *двумерной группой вращений*). Эту группу можно рассматривать как предельный случай групп $\boldsymbol{C}_n$ при $n \to \infty$. Аналогично, в качестве предельных случаев групп $\boldsymbol{C}_{nh}$, $\boldsymbol{C}_{nv}$, $\boldsymbol{D}_n$, $\boldsymbol{D}_{nh}$ получаются непрерывные группы $\boldsymbol{C}_{\infty h}$, $\boldsymbol{C}_{\infty v}$, $\boldsymbol{D}_\infty$, $\boldsymbol{D}_{\infty h}$.

Молекула обладает аксиальной симметрией только в том случае, если она состоит из атомов, расположенных по одной прямой. Если она при этом несимметрична относительно своей середины, то ее точечной группой будет группа $\boldsymbol{C}_{\infty v}$, содержащая, помимо поворотов вокруг оси, также и отражения σ_v в любой плоскости, проходящей через ось. Если же молекула симметрична относительно своей середины, то ее точечной группой будет группа $\boldsymbol{D}_{\infty h} = \boldsymbol{C}_{\infty v} \times \boldsymbol{C}_i$. Что же касается групп $\boldsymbol{C}_\infty$, $\boldsymbol{C}_{\infty h}$, $\boldsymbol{D}_\infty$, то они вообще не могут осуществляться в качестве групп симметрии молекулы.

Группа полной сферической симметрии содержит повороты на произвольный угол вокруг любой оси, проходящей через центр, и отражения в любой плоскости, проходящей через ту же точку; эта группа (которую обозначим через $\boldsymbol{K}_h$) является группой симметрии отдельного атома. Она содержит в качестве подгруппы группу $\boldsymbol{K}$ всех пространственных поворотов (ее называют трехмерной группой вращений, или просто *группой вращений*). Группа $\boldsymbol{K}_h$ может быть получена из группы $\boldsymbol{K}$ добавлением центра симметрии ($\boldsymbol{K}_h = \boldsymbol{K} \times \boldsymbol{C}_i$).

Элементы непрерывной точечной группы можно различать одним или несколькими параметрами, пробегающими непрерывный ряд значений. Так, в группе вращений параметрами могут быть три угла Эйлера, определяющие поворот системы координат.

Описанные в § 92 общие свойства конечных групп и относящиеся к ним понятия (как-то: понятия подгруппы, сопряженных элементов, классов и т. п.) непосредственно обобщаются на непрерывные группы. Теряют, разумеется, смысл те утверждения, которые непосредственно связаны с порядком группы (например, утверждение о том, что порядок подгруппы есть делитель порядка группы).

В группе $\boldsymbol{C}_{\infty v}$ все плоскости симметрии эквивалентны, так что все отражения σ_v составляют один класс с непрерывным

рядом элементов; ось симметрии двусторонняя, так что имеется непрерывный ряд классов, содержащих каждый по два элемента $C(\pm\varphi)$. Классы группы $\boldsymbol{D}_{\infty h}$ получаются непосредственно из классов группы $\boldsymbol{C}_{\infty v}$, так как $\boldsymbol{D}_{\infty h} = \boldsymbol{C}_{\infty v} \times \boldsymbol{C}_i$.

В группе вращений $\boldsymbol{K}$ все оси эквивалентны и двусторонни; поэтому классами этой группы являются повороты на заданный по абсолютной величине $|\varphi|$ угол вокруг любой оси. Классы группы $\boldsymbol{K}_h$ получаются непосредственно из классов группы $\boldsymbol{K}$.

Понятие представлений — приводимых и неприводимых — тоже непосредственно обобщается на случай непрерывных групп. Каждое неприводимое представление содержит непрерывный ряд матриц, но число преобразующихся друг через друга функций базиса (размерность представления) конечно. Эти функции могут быть всегда выбраны таким образом, чтобы представление было унитарным. Число различных неприводимых представлений непрерывной группы бесконечно, но они составляют дискретный ряд, т. е. могут быть перенумерованы последовательными номерами. Для матричных элементов и характеров этих представлений имеют место соотношения ортогональности, обобщающие аналогичные соотношения для конечных групп. Вместо (94.9) имеем теперь

$$\int G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*}\, d\tau_G = \frac{1}{f_\alpha}\delta_{\alpha\beta}\delta_{il}\delta_{km}\int d\tau_G, \tag{98.1}$$

а вместо (94.10) —

$$\int \chi^{(\alpha)}(G)\chi^{(\beta)}(G)^*\, d\tau_G = \delta_{\alpha\beta}\int d\tau_G. \tag{98.2}$$

Интегрирование в этих формулах есть так называемое инвариантное интегрирование по группе; элемент интегрирования $d\tau_G$ выражается через параметры группы и их дифференциалы, причем таким образом, что при воздействии на него всех преобразований группы снова получается элемент интегрирования[1]). Так, в группе вращений можно выбрать $d\tau_G = \sin\beta\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma$, где α, β, γ — углы Эйлера, определяющие поворот системы координат (§ 58); при этом $\int d\tau_G = 8\pi^2$.

Неприводимые представления трехмерной группы вращений мы по существу уже нашли (не пользуясь при этом тер-

[1]) Высказанные утверждения о свойствах неприводимых представлений непрерывных групп справедливы лишь при условии сходимости интегралов (98.1), (98.2); в частности, должен быть конечен «объем группы» $\int d\tau_G$. Для непрерывных точечных групп это условие выполняется (оно не выполняется, например, для так называемой лоренцевой группы, с которой мы встретимся в релятивистской теории).

минологией теории групп), когда определяли собственные значения и собственные функции полного момента. Операторы компонент момента совпадают (с точностью до постоянного множителя) с операторами бесконечно малых поворотов[1]), и собственные значения момента характеризуют поведение волновых функций по отношению к пространственным вращениям. Значению момента j соответствует $2j+1$ различных собственных функций ψ_{jm}, отличающихся значениями проекции m момента и относящихся к одному $(2j+1)$-кратно вырожденному уровню энергии. При поворотах системы координат эти функции преобразуются друг через друга, осуществляя, таким образом, неприводимые представления группы вращения. Следовательно, с точки зрения теории групп числа j нумеруют неприводимые представления группы вращений, причем каждому j соответствует одно $(2j+1)$-мерное представление. Число j пробегает целые и полуцелые значения, так что размерность $2j+1$ представлений пробегает все целые значения $1, 2, 3, \ldots$

Функции базиса этих представлений были уже по существу исследованы в § 56, 57 (а матрицы представлений были найдены в § 58). Базисом представления с данным j являются $2j+1$ независимых компонент симметричного спинора ранга $2j$ (которым эквивалентна совокупность $2j+1$ функций ψ_{jm}).

Неприводимые представления группы вращений, соответствующие полуцелым значениям j, отличаются существенной особенностью. Дело в том, что при повороте на угол 2π функции их базиса (компоненты спинора нечетного ранга) меняют знак. Но поскольку поворот на 2π совпадает с единичным элементом группы, то мы приходим к выводу, что представления с полуцелыми j являются, как говорят, *двузначными*: каждому элементу группы (повороту вокруг некоторой оси на угол φ, $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$) соответствует в таком представлении не одна, а две матрицы с противоположными по знаку характерами[2]).

Изолированный атом обладает, как уже отмечалось, симметрией $\boldsymbol{K}_h = \boldsymbol{K} \times \boldsymbol{C}_i$. Поэтому, с точки зрения теории групп, каждому терму атома соответствует некоторое неприводимое представление группы вращений $\boldsymbol{K}$ (им определяется значение

[1]) По математической терминологии эти операторы называют *генераторами* группы вращений.

[2]) Необходимо сказать, что двузначные представления группы не являются представлениями в истинном смысле слова, так как осуществляются неоднозначными функциями базиса; см. также § 99.

полного момента J атома и неприводимое представление группы $\boldsymbol{C}_j$) (чем определяется четность состояния)[1]).

При помещении атома во внешнее электрическое поле его уровни энергии расщепляются. Число возникающих при этом различных уровней и симметрия соответствующих состояний могут быть определены способом, описанным в § 96. Для этого надо разложить приводимое $(2J+1)$-мерное представление группы симметрии внешнего поля (осуществляемое функциями ψ_{JM}) по неприводимым представлениям этой группы. В связи с этим возникает необходимость в знании характеров представления, осуществляемого функциями ψ_{JM}. Поскольку характеры неприводимых представлений элементов одного класса одинаковы, достаточно рассмотреть повороты вокруг одной оси — оси z. При повороте на угол φ вокруг оси z волновые функции ψ_{JM} умножаются, как мы знаем, на $e^{iM\varphi}$, где M — проекция момента на данную ось. Поэтому матрица преобразования функций ψ_{JM} будет диагональна с характером

$$\chi^{(J)}(\varphi) = \sum_{M=-J}^{J} e^{iM\varphi} = \frac{e^{i(J+1)\varphi} - e^{-iJ\varphi}}{e^{i\varphi} - 1},$$

или[2])

$$\chi^{(J)}(\varphi) = \frac{\sin(J+1/2)\varphi}{\sin(\varphi/2)}. \tag{98.3}$$

По отношению же к инверсии I все функции ψ_{JM} с различными M ведут себя одинаковым образом — умножаются на $+1$ или на -1, смотря по тому, четно или нечетно состояние атома.

[1]) Кроме того, гамильтониан атома инвариантен по отношению к перестановкам электронов. В нерелятивистском приближении координатные и спиновые волновые функции разделяются, и можно говорить о представлениях группы перестановок, осуществляемых координатными функциями. Заданием неприводимого представления группы перестановок определяется полный спин атома S (см. § 63). При учете же релятивистских взаимодействий разделение волновых функций на координатную и спиновую части невозможно. Симметрия по отношению к перестановкам одновременно координат и спинов частиц не приводит к какой-либо характеристике терма, так как принципом Паули допускаются лишь антисимметричные по всем электронам полные волновые функции. Это соответствует тому, что при учете релятивистских взаимодействий спин, строго говоря, не сохраняется (сохраняется лишь полный момент J).

[2]) Во избежание недоразумений подчеркнем, что эта формула отвечает параметризации элементов группы, отличной от параметризации углами Эйлера; преобразование задается направлением оси вращения и углом φ поворота вокруг нее. Можно показать, что при такой параметризации интегрирование, например, в (98.2) должно производиться по $2(1-\cos\varphi)\,d\varphi\,do$, где do — элемент телесного угла для направления оси вращения.

Поэтому характер

$$\chi^{(J)}(I) = \pm(2J+1). \tag{98.4}$$

Наконец, характеры, соответствующие отражению в плоскости σ и зеркальному повороту на угол φ, вычисляются путем представления этих преобразований симметрии в виде

$$\sigma = IC_2, \quad S(\varphi) = IC(\pi + \varphi).$$

Остановимся еще на неприводимых представлениях группы аксиальной симметрии $\boldsymbol{C}_{\infty v}$. Этот вопрос был по существу уже решен, когда мы выясняли классификацию электронных термов двухатомной молекулы, обладающей как раз симметрией $\boldsymbol{C}_{\infty v}$ (если оба атома различны). Термам 0^+ и 0^- (термы с $\Omega = 0$) соответствуют два одномерных представления: единичное представление A_1 и представление A_2, в котором функция базиса инвариантна по отношению ко всем поворотам и меняет знак при отражениях в плоскостях σ_v. Двукратно вырожденным же термам с $\Omega = 1, 2, \ldots$ соответствуют двумерные представления, которые обозначают как $E_1, E_2, \ldots$ Функции их базиса умножаются на $e^{\pm i\Omega\varphi}$ при повороте вокруг оси на угол φ, а при отражении в плоскостях σ_v — переходят друг в друга. Характеры всех этих представлений:

$\boldsymbol{C}_{\infty v}$	E	$2C(\varphi)$	$\infty\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E_k	2	$2\cos k\varphi$	0

(98.5)

Неприводимые представления группы $\boldsymbol{D}_{\infty h} = \boldsymbol{C}_{\infty v} \times \boldsymbol{C}_i$ получаются непосредственно из представлений группы $\boldsymbol{C}_{\infty v}$ (и соответствуют классификации термов двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами).

Если взять для Ω полуцелые значения, то функции $e^{\pm i\Omega\varphi}$ осуществят двузначные неприводимые представления группы $\boldsymbol{C}_{\infty v}$, соответствующие термам молекулы с полуцелым спином [1]).

[1]) В отличие от трехмерной группы вращений, здесь можно было бы соответствующим выбором дробных значений Ω получить не только одно- и двузначные представления, но и представления трехзначные и выше. Однако физически возможные собственные значения момента импульса, как оператора трехмерного бесконечно малого поворота, определяются представлениями именно трехмерной группы вращений. Поэтому трехзначные (и выше) представления двумерной группы вращений (а также любой конечной группы симметрии), хотя и могут быть математически определены, но не имеют физического смысла.

§ 99. Двузначные представления конечных точечных групп

Состояниям системы с полуцелым спином (а потому и полуцелым полным моментом) соответствуют двузначные представления точечной группы симметрии этой системы. Это является общим свойством спиноров и потому справедливо как для непрерывных, так и для конечных точечных групп. В связи с этим возникает необходимость в отыскании *двузначных* неприводимых представлений конечных точечных групп.

Как уже отмечалось, двузначные представления по существу вообще не являются истинными представлениями группы. К ним не относятся, в частности, соотношения, о которых шла речь в § 94, и когда в этих соотношениях (например, в соотношении (94.17) для суммы квадратов размерностей неприводимых представлений) речь шла о всех неприводимых представлениях, то в их числе подразумевались только истинные, однозначные представления.

Для отыскания двузначных представлений удобно применять следующий искусственный прием (*H. A. Bethe*, 1929). Введем чисто формальным образом понятие о новом элементе группы (обозначим его через Q) — повороте на угол 2π вокруг произвольной оси — как об элементе, отличном от единичного, но совпадающем с E при своем двукратном применении: $Q^2 = E$. В соответствии с этим повороты C_n вокруг осей симметрии n-го порядка будут давать тождественные преобразования лишь после $2n$-кратного (а не n-кратного) своего применения:

$$C_n^n = Q, \quad C_n^{2n} = E. \tag{99.1}$$

Инверсия I как элемент, коммутативный со всяким поворотом, должна при двукратном применении по-прежнему давать E. Но двукратное отражение в плоскости будет равно Q, а не E:

$$\sigma^2 = Q, \quad \sigma^4 = E \tag{99.2}$$

(это следует из того, что отражение может быть написано в виде $\sigma = IC_2$). В результате мы получим совокупность элементов, составляющих некоторую фиктивную точечную группу симметрии, порядок которой вдвое больше порядка исходной группы; об этих группах мы будем говорить как о *двойных* точечных группах. Двузначные представления действительной точечной группы будут, очевидно, однозначными, т. е. истинными представлениями соответствующей двойной группы, так что для их отыскания можно применить обычные приемы.

Число классов в двойной группе больше, чем в исходной группе (но, вообще говоря, не вдвое). Элемент Q коммутативен со всеми другими элементами группы[1]) и потому всегда составляет сам по себе класс. Если ось симметрии двусторонняя, то в двойной группе это означает сопряженность элементов C_n^k и $C_n^{2n-k} = QC_n^{n-k}$. В связи с этим при наличии осей второго порядка распределение элементов по классам зависит также и от того, являются ли эти оси двусторонними (в обычных точечных группах это несущественно, так как C_2 совпадает с обратным поворотом C_2^{-1}).

Так, в группе $\boldsymbol{T}$ оси второго порядка эквивалентны, и каждая из них двусторонняя, а оси третьего порядка эквивалентны, но не являются двусторонними. Поэтому 24 элемента двойной группы $\boldsymbol{T}'$[2]) распределяются по 7 классам: E, Q, класс из трех поворотов C_2 и трех C_2Q, классы $4C_3$, $4C_3^2$, $4C_3Q$, $4C_3^2Q$.

В число всех неприводимых представлений двойной точечной группы входят, во-первых, представления, совпадающие с однозначными представлениями простой группы (причем элементу Q, как и E, соответствует единичная матрица), и, во-вторых, двузначные представления простой группы, причем элементу Q соответствует отрицательная единичная матрица; нас интересуют сейчас именно эти последние представления.

Двойные группы $\boldsymbol{C}'_n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 6$) и S'_4, как и соответствующие им простые группы, являются циклическими группами[3]). Все их неприводимые представления одномерны и могут быть найдены без всякого труда, как это было объяснено в § 95.

Неприводимые представления групп $\boldsymbol{D}'_n$ (или изоморфных им $\boldsymbol{C}'_{nv}$) можно найти тем же способом, как и для соответствующих простых групп. Эти представления осуществляются функциями вида $e^{\pm ik\varphi}$, где φ — угол поворота вокруг оси n-го порядка, а для k берутся полуцелые значения (целые значения соответствуют обычным однозначным представлениям). Повороты вокруг горизонтальных осей второго порядка переводят эти функции друг в друга, а поворот C_n умножает на $e^{\pm 2\pi ik/n}$.

Несколько труднее нахождение представлений двойных кубических групп. 24 элемента группы $\boldsymbol{T}'$ распределяются по семи

[1]) Для поворотов в инверсии это очевидно; для отражения в плоскости это следует из того, что отражение можно представить в виде произведения инверсии и поворота.

[2]) Двойные группы мы будем отличать штрихом у символа обычной группы.

[3]) Группы же $\boldsymbol{S}'_2 \equiv \boldsymbol{C}'_i$, $\boldsymbol{S}'_6 \equiv C'_{3i}$, содержащие инверсию I, являются абелевыми группами, но не циклическими.

классам. Поэтому имеется всего семь неприводимых представлений, из которых четыре совпадают с представлениями простой группы $\boldsymbol{T}$. Сумма квадратов размерностей остальных трех представлений должна быть равна 12, откуда находим, что все они двумерны. Поскольку элементы C_2 и C_2Q находятся в одном классе, то $\chi(C_2) = \chi(C_2Q) = -\chi(C_2)$, откуда следует, что во всех трех представлениях $\chi(C_2) = 0$. Далее, из трех представлений по крайней мере одно должно быть вещественным, так как комплексные представления могут встречаться лишь взаимно сопряженными парами. Рассмотрим это представление и предположим, что матрица элемента C_3 приведена к диагональному виду (пусть a_1, a_2 — ее диагональные элементы). Поскольку $C_3^3 = Q$, то $a_1^3 = a_2^3 = -1$. Для того чтобы $\chi(C_3) = a_1 + a_2$ было вещественным, надо взять $a_1 = e^{\pi i/3}$, $a_3 = e^{-\pi i/3}$. Отсюда находим, что $\chi(C_3) = 1$, $\chi(C_3^2) = a_1^2 + a_2^2 = -1$. Таким образом, одно из искомых представлений найдено. Составляя его прямые произведения с двумя комплексно сопряженными одномерными представлениями группы $\boldsymbol{T}$, найдем два остальных представления.

Аналогичными рассуждениями, которые мы не станем приводить здесь, можно найти представления группы $\boldsymbol{O'}$. В сводной табл. 8 даны характеры представлений перечисленных двойных групп (приведены лишь представления, соответствующие двузначным представлениям обычных групп). Те же представления имеют изоморфные с ними двойные группы.

Остальные точечные группы либо изоморфны с рассмотренными, либо получаются в результате прямого умножения последних на группу $\boldsymbol{C}_i$, так что их представления не нуждаются в особом вычислении.

По тем же причинам, что и для обычных представлений, два комплексно сопряженных двузначных представления должны рассматриваться как одно физически неприводимое представление с удвоенной размерностью. Одномерные же двузначные представления надо удваивать даже, если их характеры вещественны. Дело в том (см. § 60), что у систем с полуцелым спином комплексно сопряженные волновые функции линейно независимы. Поэтому, если мы имеем двузначное одномерное представление с вещественными характерами[1]) (осуществляемое некоторой функцией ψ), то хотя комплексно сопряженная функция ψ^* преобразуется по эквивалентному представлению, можно все же утверждать, что ψ и ψ^* линейно независимы. Поскольку,

[1]) Такие представления есть у групп $\boldsymbol{C}'_n$ с нечетными n; характеры в них равны $\chi(C_n^k) = (-1)^k$.

Таблица 8

Двузначные представления точечных групп

$\boldsymbol{D}'_2$	E	Q	$C_2^{(x)}$ $C_2^{(x)}Q$	$C_2^{(y)}$ $C_2^{(y)}Q$	$C_2^{(z)}Q$ $C_2^{(z)}Q$
E'	2	-2	0	0	0

$\boldsymbol{D}'_3$	E	Q	C_3 C_3^2Q	C_3^2 C_3Q	$3U_2$	$3U_2Q$
E'_1	1	-1	-1	1	i	$-i$
	1	-1	-1	1	$-i$	i
E'_2	2	-2	1	-1	0	0

$\boldsymbol{D}'_6$	E	Q	C_2 C_2Q	C_3 C_3^2Q	C_3^2 C_3Q	C_6 C_6^5Q	C_6^5 C_6Q	$3U_2$ $3U_2Q$	$3U'_2$ $3U'_2Q$
E'_1	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0
E'_2	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0
E'_3	2	-2	0	-2	2	0	0	0	0

$\boldsymbol{D}'_4$	E	Q	C_2 C_2Q	C_4 C_4^3Q	C_4^3 C_4Q	$2U_2$ $2U_2Q$	$2U'_2$ $2U'_2Q$
E'_1	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
E'_2	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

$\boldsymbol{T}'$	E	Q	$4C_3$	$4C_3^2$	$4C_3Q$	$4C_3^2Q$	$3C_2$ $3C_2Q$
E'	2	-2	1	-1	-1	1	0
$\boldsymbol{G}'$	2	-2	ε	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$	ε^2	0
	2	-2	ε^2	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	ε	0

$\boldsymbol{O}'$	E	Q	$4C_3$ $4C_3^2Q$	$4C_3^2$ $4C_3Q$	$3C_4^2$ $3C_4^2Q$	$3C_4$ $3C_4^3Q$	$3C_4^3$ $3C_4Q$	$6C_2$ $6C_2Q$
E'_1	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
E'_2	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
G'	4	-4	-1	1	0	0	0	0

с другой стороны, комплексно сопряженные волновые функции должны принадлежать одному и тому же уровню энергии, то мы видим, что в физических применениях такое представление должно быть удвоено.

Все сказанное в § 97 о способе нахождения правил отбора для матричных элементов различных физических величин f остается в силе и для состояний системы с полуцелым спином, с изменением лишь для диагональных (по энергии) матричных элементов. Повторив изложенные в конце § 97 рассуждения с учетом на этот раз формул (60.2), (60.3), найдем, что если величина f четна или нечетна по отношению к обращению времени, то для отыскания правил отбора надо рассматривать соответственно антисимметричное $\{D^{(\alpha)^2}\}$ или симметричное $[D^{(\alpha)^2}]$ произведение представления $D^{(\alpha)}$ самого на себя — обратно по сравнению со сформулированным в § 97 правилом, справедливым для систем с целым спином [1]).

Задача

Определить, каким образом расщепятся уровни атома (с данными значениями полного момента J), помещенного в поле, обладающее кубической симметрией $\boldsymbol{O}$ [2]).

Решение. Волновые функции состояний атома с моментом J и различными значениями M_J осуществляют $(2J+1)$-мерное приводимое представление группы $\boldsymbol{O}$ с характерами, определяемыми формулой (98.3). Разлагая это представление на неприводимые части (однозначные при целом J или двузначные при полуцелом J), мы тем самым определим искомое расщепление (ср. § 96). Перечислим неприводимые части представлений, соответствующих нескольким первым значениям J:

$J=0$	$1/2$	1	$3/2$	2	$5/2$	3
A_1	E_1'	F_1	G'	$E+F_2$	$E_2'+G'$	$A_2+F_1+F_2$

[1]) В связи с применением этих правил отметим, что в случае двузначных представлений единичное представление содержится не в симметричном, а в антисимметричном произведении представления самого на себя. Для двузначного представления с размерностью 2 произведение $\{D^{(\alpha)2}\}$ просто совпадает с единичным.

[2]) Речь может идти, например, об атоме в кристаллической решетке. Заметим также, что наличие или отсутствие центра симметрии в группе симметрии внешнего поля для рассматриваемого вопроса не имеет значения, так как поведение волновой функции при инверсии (четность или нечетность уровня) не имеет отношения к моменту J.

ГЛАВА XIII

МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

§ 100. Классификация молекулярных колебаний

В применении к многоатомным молекулам теория групп прежде всего решает вопрос о классификации их электронных термов, т. е. уровней энергии при заданном расположении ядер. Они классифицируются по неприводимым представлениям точечной группы симметрии, которой обладает рассматриваемая конфигурация ядер. При этом, однако, надо подчеркнуть очевидный факт, что получаемая таким образом классификация относится именно к данному определенному расположению ядер, так как при их смещении симметрия конфигурации, вообще говоря, нарушается. Обычно речь идет о расположении, соответствующем положению равновесия ядер. В этом случае классификация продолжает иметь известный смысл и при малых колебаниях ядер, но, конечно, теряет смысл, если колебания нельзя рассматривать как малые.

В двухатомной молекуле мы не сталкивались с таким вопросом, так как ее аксиальная симметрия сохраняется, разумеется, при любом перемещении ядер. Аналогичное положение имеет место и для трехатомных молекул. Три ядра всегда находятся в одной плоскости, являющейся плоскостью симметрии молекулы. Поэтому классификация электронных термов трехатомной молекулы по отношению к этой плоскости (симметрия или антисимметрия волновых функций по отношению к отражению в плоскости) возможна всегда.

Для нормальных электронных термов многоатомных молекул имеет место эмпирическое правило, согласно которому у подавляющего большинства молекул волновая функция нормального электронного состояния обладает полной симметрией (для двухатомных молекул это правило уже упоминалось в § 78). Другими словами, она инвариантна по отношению ко всем элементам группы симметрии молекулы, т. е. относится к единичному неприводимому представлению группы.

Применение методов теории групп особенно существенно при исследовании молекулярных колебаний (*E. Wigner*, 1930). Квантовомеханическому изучению этого вопроса необходимо предпослать чисто классическое рассмотрение колебаний

молекулы, как системы из некоторого числа взаимодействующих частиц (ядер).

Как известно из механики (см. I, § 23, 24), система из N частиц (не расположенных на одной прямой) обладает $3N-6$ колебательными степенями свободы; из общего числа $3N$ степеней свободы три соответствуют поступательному и три — вращательному движению системы как целого[1]). Энергия системы частиц, совершающих малые колебания, может быть записана следующим образом:

$$E=\frac{1}{2}\sum_{i,k}m_{ik}\dot{u}_i\dot{u}_k+\frac{1}{2}\sum_{i,k}k_{ik}u_iu_k, \tag{100.1}$$

где m_{ik}, k_{ik} — постоянные коэффициенты, а u_i — компоненты векторов смещения частиц от их положения равновесия (индексы i, k нумеруют как компоненты вектора, так и номера частиц). Соответствующим линейным преобразованием величин u_i можно исключить из (100.1) координаты, соответствующие поступательному движению и вращению системы, а колебательные координаты выбрать таким образом, чтобы обе квадратичные формы в (100.1) превратились в суммы квадратов. Нормируя эти координаты так, чтобы обратить все коэффициенты в выражении кинетической энергии в единицу, получим колебательную энергию в виде

$$E=\frac{1}{2}\sum_{i,\alpha}\dot{Q}_{\alpha i}^2+\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\omega_\alpha^2\sum_i Q_{\alpha i}^2. \tag{100.2}$$

Колебательные координаты $Q_{\alpha i}$ называются *нормальными*; ω_α — частоты соответствующих им независимых колебаний. Может оказаться, что нескольким нормальным координатам соответствует одна и та же частота (о ней говорят тогда, как о *кратной*); индекс α у нормальной координаты соответствует номеру частоты, а индекс $i=1,2,\ldots,f_\alpha$ нумерует координаты, относящиеся к одной и той же частоте (f_α — кратность частоты).

Выражение (100.2) для энергии молекулы должно быть инвариантным по отношению к преобразованиям симметрии. Это значит, что при всяком преобразовании, относящемся к точечной группе симметрии молекулы, нормальные координаты $Q_{\alpha i}$, $i=1\ 2,\ldots,f_\alpha$ (с каждым данным α) преобразуются линейно

[1]) Если все частицы расположены по одной прямой, то число колебательных степеней свободы есть $3N-5$ (вращению соответствует в этом случае всего две координаты, так что говорить о вращении линейной молекулы вокруг своей оси не имеет смысла).

друг через друга, причем так, что сумма квадратов $\sum_i Q_{\alpha i}^2$ остается неизменной. Другими словами, нормальные координаты, относящиеся к каждой данной собственной частоте колебаний молекулы, осуществляют некоторое неприводимое представление ее группы симметрии; кратность частоты определяет размерность представления. Неприводимость следует из тех же соображений, которые были высказаны в § 96 по поводу решений уравнения Шредингера. Совпадение частот, соответствующих двум различным неприводимым представлениям, было бы невероятной случайностью. При этом снова должна быть сделана оговорка: поскольку физические нормальные координаты являются по самому своему существу вещественными величинами, то два комплексно сопряженных представления соответствуют одной собственной частоте вдвое большей кратности.

Эти соображения дают возможность произвести классификацию собственных колебаний молекулы без того, чтобы решать сложную задачу о конкретном определении ее нормальных координат. Для этого надо сначала найти (описанным ниже способом) представление, осуществляемое сразу всеми колебательными координатами (мы будем говорить о нем, как о полном *колебательном представлении*); это представление приводимо, и разлагая его на неприводимые части, мы тем самым определим кратность собственных частот и свойства симметрии соответствующих колебаний. При этом может оказаться, что одно и то же неприводимое представление входит в полное представление несколько раз; это означает, что имеется несколько различных частот одинаковой кратности с колебаниями одинаковой симметрии.

Для нахождения полного колебательного представления исходим из того, что характеры представления инвариантны относительно линейного преобразования функций базиса. Поэтому для их вычисления можно воспользоваться в качестве функций базиса не нормальными координатами, а просто компонентами u_i векторов смещения ядер от их положений равновесия.

Прежде всего очевидно, что при вычислении характера некоторого элемента G точечной группы надо рассматривать только те ядра, которые (точнее — положения равновесия которых) остаются на месте при данном преобразовании симметрии. Действительно, если при рассматриваемом повороте или отражении G ядро 1 перемещается в новое положение, где до этого находилось другое такое же ядро 2, то это значит, что при операции G смещение ядра 1 преобразуется через смещение ядра 2. Другими словами, в соответствующих этому ядру (т. е. его смещению u_i) строках матрицы G_{ik} во всяком случае не будет диагональных элементов. Компоненты же вектора смещения ядра,

положение равновесия которого не затрагивается операцией G, преобразуются только друг через друга, так что их можно рассматривать независимо от векторов смещения остальных ядер.

Рассмотрим сначала поворот $C(\varphi)$ на угол φ вокруг некоторой оси симметрии. Пусть u_x, u_y, u_z — компоненты вектора смещения некоторого ядра, положение равновесия которого находится на самой оси и потому не затрагивается поворотом. При повороте эти компоненты преобразуются, как и компоненты всякого обычного (полярного) вектора, по формулам (ось z совпадает с осью симметрии)

$$\begin{aligned} u'_x &= u_x \cos\varphi + u_y \sin\varphi, \\ u'_y &= -u_x \sin\varphi + u_y \cos\varphi, \\ u'_z &= u_z. \end{aligned}$$

Характер, т. е. сумма диагональных членов матрицы преобразования, равен $1 + 2\cos\varphi$. Если всего на данной оси расположено N_C ядер, то суммарный характер равен

$$N_C(1 + 2\cos\varphi). \tag{100.3}$$

Однако этот характер отвечает преобразованию всех $3N$ смещений u_i; поэтому надо отделить часть, соответствующую преобразованиям поступательного перемещения и поворота (малого) молекулы в целом. Поступательное перемещение определяется вектором смещения $\mathbf{U}$ центра инерции молекулы; соответствующая часть характера, следовательно, равна $1 + 2\cos\varphi$. Поворот же молекулы как целого определяется вектором $\delta\boldsymbol{\Omega}$ угла поворота [1]).

Вектор $\delta\boldsymbol{\Omega}$ есть аксиальный вектор; но по отношению к поворотам системы координат аксиальный вектор ведет себя так же, как и полярный вектор. Поэтому вектору $\delta\boldsymbol{\Omega}$ тоже соответствует характер, равный $1 + 2\cos\varphi$. Всего, следовательно, мы должны вычесть из (100.3) величину $2(1 + 2\cos\varphi)$. Таким образом, окончательно находим характер $\chi(C)$ поворота $C(\varphi)$ в полном колебательном представлении:

$$\chi(C) = (N_C - 2)(1 + 2\cos\varphi). \tag{100.4}$$

Характер единичного элемента E равен, очевидно, просто полному числу колебательных степеней свободы: $\chi(E) = 3N - 6$ (что получается и из (100.4) при $N_C = N$, $\varphi = 0$).

[1]) Как известно, угол малого поворота можно рассматривать как вектор $\delta\boldsymbol{\Omega}$, по абсолютной величине равный углу поворота и направленный вдоль оси поворота в направлении, определяемом по правилу винта. Определенный таким образом вектор $\delta\boldsymbol{\Omega}$ является, очевидно, аксиальным.

Аналогичным образом вычисляем характер зеркально-поворотного преобразования $S(\varphi)$ (поворот на угол φ вокруг оси z и отражение в плоскости xy). При этом преобразовании вектор преобразуется согласно формулам

$$\begin{aligned} u'_x &= u_x \cos\varphi + u_y \sin\varphi, \\ u'_y &= -u_x \sin\varphi + u_y \cos\varphi, \\ u'_z &= -u_z, \end{aligned}$$

чему соответствует характер, равный $(-1 + 2\cos\varphi)$. Поэтому характер представления, осуществляемого всеми $3N$ смещениями u_1, равен

$$N_S(-1 + 2\cos\varphi), \tag{100.5}$$

где N_S — число ядер, не затрагиваемых операцией $S(\varphi)$ (это число, очевидно, может быть либо нулем, либо единицей). Вектору $\mathbf{L}$ смещения центра инерции соответствует характер $(-1 + 2\cos\varphi)$. Что же касается вектора $\delta\mathbf{\Omega}$, то, будучи аксиальным вектором, он не меняется при инверсии системы координат; с другой стороны, зеркально-поворотное преобразование $S(\varphi)$ можно представить в виде

$$S(\varphi) = C(\varphi)\sigma_h = C(\varphi)C_2 I = C(\pi + \varphi)I,$$

т. е. как поворот на угол $\pi + \varphi$ вместе с последующей инверсией. Поэтому характер преобразования $S(\varphi)$, примененного к вектору $\delta\mathbf{\Omega}$, равен характеру преобразования $C(\pi + \varphi)$, примененному к обычному вектору, т. е. равен $1 + 2\cos(\pi + \varphi) = 1 - 2\cos\varphi$. Сумма $(-1 + 2\cos\varphi) + (1 - 2\cos\varphi) = 0$, так что мы приходим к результату, что выражение (100.5) непосредственно равно искомому характеру $\chi(S)$ зеркально-поворотного преобразования $S(\varphi)$ в полном колебательном представлении:

$$\chi(S) = N_S(-1 + 2\cos\varphi). \tag{100.6}$$

В частности, характер отражения в плоскости ($\varphi = 0$) равен $\chi(\sigma) = N_\sigma$, а характер инверсии ($\varphi = \pi$) равен $\chi(I) = -3N_I$.

После того как определены характеры χ полного колебательного представления, остается только разложить его на неприводимые представления, что осуществляется по формуле (94.16) с помощью таблиц характеров, приведенных в § 95 (см. задачи к этому параграфу).

Для классификации колебаний линейной молекулы нет необходимости прибегать к теории групп. Полное число колебательных степеней свободы равно $3N - 5$. Среди колебаний надо различать такие, при которых атомы остаются на одной прямой, и

такие, при которых это не выполняется [1]). Число степеней свободы при движении N частиц вдоль прямой равно N; из них одна соответствует поступательному перемещению молекулы как целого. Поэтому число нормальных координат колебаний, оставляющих атомы на прямой, равно $N-1$; им соответствуют, вообще говоря, $N-1$ различных собственных частот. Остальные $(3N-5)-(N-1)=2N-4$ нормальных координат относятся к колебаниям, нарушающим прямолинейность молекулы; им соответствуют $N-2$ различные двукратные частоты (каждой частоте отвечают две нормальные координаты, соответствующие одинаковым колебаниям в двух взаимно перпендикулярных плоскостях) [2]).

З а д а ч и

1. Произвести классификацию нормальных колебаний молекулы NH_2 (правильная пирамида с атомом N в вершине и атомами H в углах основания, рис. 41.)

Р е ш е н и е. Точечная группа симметрии молекулы — C_{3v}. Повороты вокруг оси третьего порядка оставляют на месте только один атом (N), а отражения в плоскостях — по два атома (N и один из H). По формулам (100.4), (100.6) находим характеры полного колебательного представления:

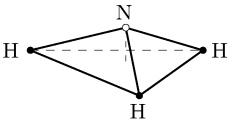


Рис. 41

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
6	0	2

Разлагая это представление на неприводимые части, найдем, что в нем содержится дважды представление A_1 и дважды E. Таким образом, имеются две простые частоты, соответствующие колебаниям типа A_1, сохраняющим полную симметрию молекулы (так называемые полно-симметричные колебания), и две двукратные частоты, соответствующие нормальным координатам, преобразующимся друг через друга по представлению E.

2. То же для молекулы H_2O (рис. 42).

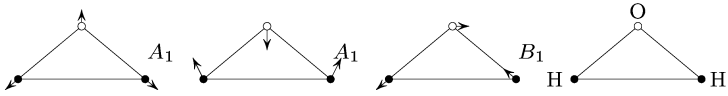


Рис. 42

Р е ш е н и е. Группа симметрии — $\boldsymbol{C}_{2v}$. Преобразование C_2 оставляет на месте атом O, преобразование σ_v (отражение в плоскости молекулы) — все три атома, а отражение σ_v' — только атом O. Характеры полного колебательного представления будут равны

E	C_2	σ_v	σ_v'
3	1	3	1

[1]) Если молекула симметрична относительно своей середины, то появляется еще одна дополнительная характеристика колебаний, по поводу которой см. задачу 10 к этому параграфу.

[2]) Пользуясь обозначениями неприводимых представлений группы $\boldsymbol{C}_{\infty v}$ (§ 98), можно сказать, что имеется $N-1$ колебаний типа A_1 и $N-2$ колебаний типа E_1.

Это представление разбивается на неприводимые представления: $2A_1$, $1B_1$, т. е. имеются два полно-симметричных колебания и одно с симметрией, определяемой представлением B_1; все частоты — простые (на рис. 42 изображены соответствующие нормальные колебания).

3. То же для молекулы CH_3Cl (рис. 43 *а*).

Р е ш е н и е. Группа симметрии молекулы — $\boldsymbol{C_{3v}}$. Тем же способом находим, что имеются три полно-симметричных колебания A_1 и три двукратных колебания типа E.

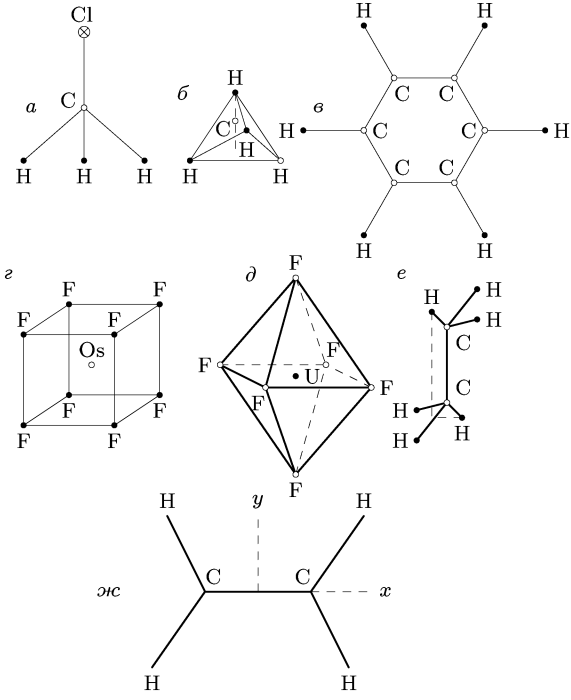


Рис. 43

4. То же для молекулы CH_4 (атом C в центре, а атомы H — в вершинах тетраэдра; рис. 43 *б*).

Р е ш е н и е. Симметрия молекулы — $\boldsymbol{T_d}$. Колебания $1A_1$, $1E$, $2F_2$.

5. То же для молекулы C_6H_6 (рис. 43 *в*).

Р е ш е н и е. Симметрия молекулы — $\boldsymbol{D_{6h}}$. Колебания:

$$2A_{1g}, 1A_{2g}, 1A_{2u}, 1B_{1g}, 1B_{1u}, 1B_{2g}, 3B_{2u}, 1E_{1g}, 3E_{1u}, 4E_{2g}, 2E_{2u}.$$

6. То же для молекулы OsF_8 (атом Os — в центре, атомы F — в вершинах куба, рис. 43 *г*).

Р е ш е н и е. Симметрия молекулы — $\boldsymbol{O_h}$. Колебания:

$$1A_{1g}, 1A_{2u}, 1E_g, 1E_u, 2F_{1u}, 2F_{2g}, 2F_{2u}.$$

7. То же для молекулы UF_6, (атом U — в центре, атомы F — в вершинах октаэдра, рис. 43 *д*).

Р е ш е н и е. Симметрия молекулы — $\boldsymbol{O}_h$. Колебания:

$$1A_{1g}, 1E_g, 2F_{1u}, 1F_{2g}, 1F_{2u}.$$

8. То же для молекулы C_2H_6 (рис. 43 *е*).

Р е ш е н и е. Симметрия молекулы — $\boldsymbol{D}_{3d}$. Колебания:

$$3A_{1g}, 1A_{1u}, 2A_{2u}, 3E_g, 3E_u.$$

9. То же для молекулы C_2H_4, (рис. 43 *ж*; все атомы в одной плоскости).

Р е ш е н и е. Симметрия молекулы — $\boldsymbol{D}_{2h}$. Колебания:

$$3A_{1g}, 1A_{1u}, 2B_{1g}, 1B_{1u}, 2B_{3u}, 1B_{2g}, 2B_{2u}$$

(оси координат выбраны, как указано на рисунке).

10. То же для линейной молекулы из N атомов, симметричной относительно своей середины.

Р е ш е н и е. К рассмотренной в тексте классификации колебаний линейной молекулы присоединяется классификация по поведению относительно инверсии в центре. Надо различать случаи, когда N четно или нечетно.

Если N четно ($N = 2p$), то в середине молекулы нет атома. Давая p атомам одной из половин молекулы независимые смещения вдоль прямой, а p остальным атомам — равные и противоположные смещения, найдем, что p из колебаний, оставляющих атомы на прямой, симметричны относительно центра, а остальные $(2p-1)-p = p-1$ колебаний этого типа антисимметричны относительно центра. Далее, p атомов имеет $2p$ степеней свободы для движений, при которых атомы не удерживаются на прямой. Давая симметрично расположенным атомам равные и противоположные смещения, мы получили бы $2p$ симметричных колебаний; из этого числа надо, однако, вычесть две соответствующие вращению молекулы. Таким образом, имеется $p-1$ двукратных частот колебаний, выводящих атомы с прямой и симметричных относительно центра, и столько же $((2p-2)-(p-1) = p-1)$ — антисимметричных. Пользуясь обозначениями неприводимых представлений группы $\boldsymbol{D}_{\infty h}$ (см. конец § 98), можно сказать, что имеется p колебаний типа A_{1g} и по $(p-1)$ колебаний типов A_{1u}, E_{1g}, E_{1u}.

Если N нечетно ($N = 2p+1$), то аналогичные рассуждения показывают, что имеется по p колебаний типов: A_{1g}, A_{1u}, E_{1u} и $(p-1)$ колебаний типа E_{1g}.

§ 101. Колебательные уровни энергии

При квантовомеханическом рассмотрении колебательная энергия молекулы определяется собственным значениями гамильтониана

$$\widehat{H}^{(v)} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\sum_{i=1}^{f_\alpha}(\widehat{P}_{\alpha i}^2 + \omega_\alpha^2 Q_{\alpha i}^2), \tag{101.1}$$

где $\widehat{P}_{\alpha i} = -i\hbar\partial/\partial Q_{\alpha i}$ — операторы импульсов, соответствующих нормальным координатам $Q_{\alpha i}$. Поскольку этот гамильтониан распадается на сумму независимых слагаемых (выражение в скобках), то уровни энергии представляются суммами

$$E^{(v)} = \hbar\sum_{\alpha}\omega_\alpha\sum_{i}\Big(v_{\alpha i}+\frac{1}{2}\Big) = \sum_{\alpha}\hbar\omega_\alpha\Big(v_\alpha+\frac{f_\alpha}{2}\Big), \tag{101.2}$$

где $v_\alpha = \sum_i v_{\alpha i}$, а f_α — кратность частоты ω_α. Волновые же

функции представляются произведениями соответствующих волновых функций линейных гармонических осцилляторов

$$\psi = \prod_\alpha \psi_\alpha, \tag{101.3}$$

где

$$\psi_\alpha = \text{const} \cdot \exp\Big(-\frac{1}{2}c_\alpha^2 \sum_i Q_{\alpha i}^2\Big) \prod_i H_{v_{\alpha i}}(c_\alpha Q_{\alpha i}); \tag{101.4}$$

H_v обозначает полином Эрмита v-й степени, а $c_\alpha = \sqrt{\omega_\alpha/\hbar}$.

Если среди частот ω_α имеются кратные, то колебательные уровни энергии, вообще говоря, вырождены. Энергия (101.2) зависит только от суммы $v_\alpha = \sum_i v_{\alpha i}$. Поэтому кратность вырождения уровня равна числу способов, которыми можно составить данный набор чисел v_α из чисел $v_{\alpha i}$. Для одного числа v_α оно равно [1])

$$\frac{(v_\alpha + f_\alpha - 1)!}{v_\alpha!(f_\alpha - 1)!}.$$

Поэтому полная кратность вырождения равна

$$\prod_\alpha \frac{(v_\alpha + f_\alpha - 1)!}{v_\alpha!(f_\alpha - 1)!}. \tag{101.5}$$

Для двукратных частот множители этого произведения равны $v_\alpha + 1$, а для трехкратных $(1/2)(v_\alpha + 1)(v_\alpha + 2)$.

Надо иметь в виду, что это вырождение имеет место лишь постольку, поскольку рассматриваются чисто гармонические колебания. При учете в гамильтониане членов более высоких степеней по нормальным координатам (ангармоничность колебаний) вырождение, вообще говоря, снимается, хотя и не полностью (см. об этом подробнее в § 104).

Волновые функции (101.3), относящиеся к одному и тому же вырожденному колебательному терму, осуществляют некоторое представление (вообще говоря, приводимое) группы симметрии молекулы. Но функции, относящиеся к различным частотам, преобразуются независимо друг от друга. Поэтому представление, осуществляемое всеми функциями (101.3), является произведением представлений, осуществляемых функциями (101.4), так что достаточно рассмотреть только последние.

Экспоненциальный множитель в (101.4) инвариантен по отношению ко всем преобразованиям симметрии. В полиномах

[1]) Это есть число способов, которыми можно распределить v_α шаров по f_α ящикам.

Эрмита члены каждой данной степени преобразуются только друг через друга (преобразование симметрии не меняет, очевидно, степени каждого члена). Поскольку, с другой стороны, каждый полином Эрмита вполне определяется своим высшим членом, то, написав

$$\prod_{i=1}^{f_\alpha} H_{v_{\alpha i}}(c_\alpha Q_{\alpha i}) = \text{const} \cdot Q_{\alpha 1}^{v_{\alpha 1}} Q_{\alpha 2}^{v_{\alpha 2}} \dots Q_{\alpha f_\alpha}^{v_\alpha f_\alpha} + \text{чл. низших степеней},$$

достаточно рассматривать только высший член.

К одному и тому же терму относятся функции, для которых сумма $v_\alpha = \sum_i v_{\alpha i}$ имеет одинаковое значение. Таким образом, мы имеем представление, осуществляемое произведениями по v_α величин $Q_{\alpha i}$; это есть не что иное, как симметричное произведение (см. § 94) v_α раз самого на себя неприводимого представления, осуществляемого величинами $Q_{\alpha i}$ (*L. Tisza*, 1933).

Для одномерных представлений нахождение характеров их симметричных произведений v раз само на себя тривиально [1]):

$$\chi_v(G) = [\chi(G)]^v.$$

Для дву- и трехмерных представлений удобно воспользоваться следующим математическим приемом [2]). Сумма квадратов функций базиса неприводимого представления инвариантна относительно всех преобразований симметрии. Поэтому можно формально рассматривать их как компоненты дву- или трехмерного вектора, а преобразования симметрии — как некоторые повороты (или отражения), производимые над этими векторами. Подчеркнем, что эти повороты и отражения, вообще говоря, не имеют ничего общего с фактическими преобразованиями симметрии и зависят (для каждого данного элемента группы G) также и от конкретного рассматриваемого представления.

Рассмотрим подробнее двумерные представления. Пусть $\chi(G)$ есть характер некоторого элемента группы в данном двумерном представлении, причем $\chi(G) \neq 0$. Сумма диагональных элементов матрицы преобразования компонент x, y двумерного вектора при повороте в плоскости на угол φ равна $2\cos\varphi$. Приравняв

$$2\cos\varphi = \chi(G), \tag{101.6}$$

мы найдем угол поворота, формально соответствующего элементу G в данном неприводимом представлении. Симметричное произведение представления v раз само на себя есть представление с базисом из $v+1$ величин $x^v, x^{v-1}, y, \dots, y^v$. Характеры

[1]) Мы пользуемся здесь обозначением $\chi_v(G)$ вместо громоздкого $[\chi^v](G)$.

[2]) Примененным для этой цели *А. С. Компанейцем* (1940).

этого представления равны [1])

$$\chi_v(G) = \frac{\sin(v+1)\varphi}{\sin\varphi}. \tag{101.7}$$

Случай $\chi(G) = 0$ требует особого рассмотрения, так как равный нулю характер отвечает как повороту на угол $\pi/2$, так и отражению. Если $\chi(G^2) = -2$, то мы имеем дело с поворотом на угол $\pi/2$ и для $\chi_v(G)$ получим

$$\chi_v(G) = (-1)^{v/2}\frac{1+(-1)^v}{2}. \tag{101.8}$$

Если же $\chi(G^2) = 2$, то $\chi(G)$ надо рассматривать как характер отражения (т. е. преобразования $x \to x$, $y \to -y$); тогда

$$\chi_v(G) = \frac{1+(-1)^v}{2}. \tag{101.9}$$

Аналогичным образом можно получить формулы для симметричных произведений трехмерных представлений. Нахождение поворота (или отражения), который формально соответствует элементу группы в данном представлении, легко осуществляется с помощью табл. 7. Это будет то преобразование, которое соответствует данному $\chi(G)$ в той из изоморфных групп, в которой координаты преобразуются по этому представлению. Так, для представления F_1 групп $\boldsymbol{O}$ и $\boldsymbol{T}_d$ надо брать преобразование из группы $\boldsymbol{O}$, а для представления F_2 — из группы $\boldsymbol{T}_d$. Мы не станем останавливаться здесь на выводе соответствующих формул для характеров $\chi_v(G)$.

§ 102. Устойчивость симметричных конфигураций молекулы

При симметричном расположении ядер электронный терм молекулы может быть вырожденным, если среди неприводимых представлений группы симметрии есть представления с размерностью, большей чем единица.

Поставим вопрос о том, может ли такая симметричная конфигурация являться устойчивой равновесной конфигурацией

[1]) Для вычисления удобно выбрать функции базиса в виде

$$(x+iy)^v, \quad (x+iy)^{v-1}(x-iy), \ldots, (x-iy)^v;$$

тогда матрица поворота диагональна, а сумма диагональных элементов имеет вид

$$e^{iv\varphi} + e^{i(v-2)\varphi} + \cdots + e^{iv\varphi}.$$

молекулы. При этом мы будем пренебрегать влиянием спина (если таковой вообще имеется), которое у многоатомных молекул, вообще говоря, ничтожно. Вырождение электронных термов, о котором будет идти речь, есть поэтому только орбитальное вырождение, не связанное со спином.

Для того чтобы данная конфигурация была устойчивой, энергия молекулы, как функция расстояний между ядрами, должна иметь при этом расположении ядер минимум. Это значит, что изменение энергии при малом смещении ядер не должно содержать линейных по величине смещений членов.

Пусть $\widehat{H}$ — гамильтониан электронного состояния молекулы, в котором расстояния между ядрами рассматриваются как параметры. Посредством $\widehat{H}_0$ обозначим этот гамильтониан при заданной симметричной конфигурации. В качестве величин, определяющих малые смещения ядер, можно воспользоваться нормальными колебательными координатами $Q_{\alpha i}$. Разложение $\widehat{H}$ по степеням $Q_{\alpha i}$ имеет вид

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \sum_{\alpha,i} V_{\alpha i} Q_{\alpha i} + \sum_{\alpha,\beta,i,k} W_{\alpha i,\beta k} Q_{\alpha i} Q_{\beta k} + \dots \qquad (102.1)$$

Коэффициенты $V, W, \dots$ разложения — функции только от координат электронов. При преобразовании симметрии величины $Q_{\alpha i}$ преобразуются друг через друга. Суммы в (102.1) переходят при этом в другие суммы того же вида. Мы можем поэтому формально рассматривать преобразование симметрии как преобразование коэффициентов в этих суммах при неизменных $Q_{\alpha i}$. При этом, в частности, коэффициенты $V_{\alpha i}$ (с каждым данным α) будут преобразовываться по тому же представлению группы симметрии, по которому преобразуются соответствующие координаты $Q_{\alpha i}$. Это непосредственно следует из того, что, в силу инвариантности гамильтониана по отношению ко всем преобразованиям симметрии, то же самое должно иметь место для совокупности членов каждого данного порядка в его разложении, в частности для линейных членов разложения[1]).

Рассмотрим некоторый вырожденный (при симметричной конфигурации) электронный терм E_0. Смещение ядер, нарушающее симметрию молекулы, приведет, вообще говоря, к расщеплению терма. Величина расщепления определится, с точностью

[1]) Строго говоря, величины $V_{\alpha i}$ должны преобразовываться по представлению, комплексно сопряженному с представлением, по которому преобразуются $Q_{\alpha i}$. Однако, как указывалось, если два комплексно сопряженных представления не совпадают друг с другом, то физически их все равно надо рассматривать вместе как одно представление вдвое большей размерности. Поэтому указанная оговорка не существенна.

до членов первого порядка относительно смещений ядер, секулярным уравнением, составленным из матричных элементов от линейного члена разложения (102.1)

$$V_{\rho\sigma} = \sum_{\alpha,i} Q_{\alpha i} \int \psi_\rho V_{\alpha i} \psi_\sigma \, dq, \tag{102.2}$$

где ψ_ρ, ψ_σ — волновые функции электронных состояний, относящихся к данному вырожденному терму (причем эти функции выбраны вещественными). Устойчивость симметричной конфигурации требует, чтобы линейное по Q расщепление отсутствовало, т. е. все корни секулярного уравнения должны тождественно обратиться в нуль, а это значит, что должна исчезнуть и вся матрица $V_{\rho\sigma}$. При этом, разумеется, мы должны рассматривать только те из нормальных колебаний, которые нарушают симметрию молекулы, т. е. должны отбросить полно-симметричные колебания (соответствующие единичному представлению группы).

Поскольку $Q_{\alpha i}$ произвольны, то матричные элементы (102.2) исчезают только, если исчезают все интегралы

$$\int \psi_\rho V_{\alpha i} \psi_\sigma \, dq. \tag{102.3}$$

Пусть $D^{(el)}$ — неприводимое представление, по которому преобразуются электронные волновые функции ψ_ρ, а D_α — то же для величин $V_{\alpha i}$; как уже указывалось, представления D_α совпадают с теми, по которым преобразуются соответствующие нормальные координаты $Q_{\alpha i}$. Согласно результатам § 97 интегралы (102.3) будут отличны от нуля, если произведение $[D^{(el)2}] \times D_\alpha$ содержит в себе единичное представление, или, что то же, если $[D^{(el)2}]$ содержит в себе D_α. В противном случае все интегралы обратятся в нуль.

Таким образом, симметричная конфигурация устойчива, если представление $[D^{(el)2}]$ не содержит в себе ни одного (за исключением единичного) из неприводимых представлений D_α, характеризующих колебания молекулы. Для невырожденных электронных состояний это условие всегда выполняется, так как симметричное произведение одномерного представления самого на себя есть единичное представление.

Рассмотрим, например, молекулу типа CH_4, в которой один атом (C) находится в центре, а четыре (H) — в вершинах тетраэдра. Такая конфигурация имеет симметрию $\boldsymbol{T}_d$. Вырожденные электронные термы соответствуют представлениям E, F_1, F_2 этой группы. Молекула обладает одним нормальным колебанием A_1 (полно-симметричное колебание), одним двукратным E

и двумя трехкратными F_2 (см. задачу 4 § 100). Симметричные произведения представлений E, F_1, F_2 самих на себя равны

$$[E^2] = A_1 + E, \quad [F_1^2] = [F_2^2] = A_1 + E + F_2.$$

Мы видим, что каждое из них содержит по крайней мере одно из представлений E, F_2, и потому рассматриваемая тетраэдрическая конфигурация при вырожденных электронных состояниях оказывается неустойчивой.

Этот результат является общим правилом, составляющим содержание так называемой *теоремы Яна–Теллера* (*H. A. Jahn, E. Teller*, 1937): при вырожденном электронном состоянии всякое симметричное расположение ядер (за исключением только расположения на одной прямой) неустойчиво. В результате этой неустойчивости ядра смещаются так, что симметрия их конфигурации нарушается настолько, что вырождение терма оказывается полностью снятым. В частности, можно утверждать, что нормальным электронным термом симметричной (нелинейной) молекулы может быть только невырожденный терм [1]).

Исключение, как уже упомянуто, представляют только линейные молекулы. В этом легко убедиться даже без помощи теории групп. Смещение ядра, при котором последнее покидает ось молекулы, представляет собой обычный вектор с ξ- и η-компонентами (ось ζ направлена по оси молекулы). Мы видели в § 87, что такие векторы имеют матричные элементы только для переходов с изменением момента Λ относительно оси на единицу. Между тем вырожденному терму линейной молекулы соответствуют состояния с моментами Λ и $-\Lambda$ относительно оси (причем $\Lambda \geqslant 1$). Переход между ними сопровождается изменением момента по крайней мере на 2, и следовательно, матричные элементы во всяком случае обратятся в нуль. Таким образом, линейное расположение ядер в молекуле может быть устойчивым и при вырожденном электронном состоянии.

Конструктивное общее доказательство теоремы основано на следующем замечании (*E. Ruch*, 1957).

Вырождение электронных состояний, связанное с симметрией расположения ядер, может существовать только в таких точечных группах симметрии молекулы, которые содержат по крайней мере одну поворотную (C_n) или зеркально-поворотную (S_n) ось порядка $n > 2$. В таком случае среди волновых функций

[1]) Физическая идея о разрушении симметрии в электронном состоянии, вырожденном в силу самой этой симметрии, была высказана *Ландау* (1934). Теорема была доказана *Яном* и *Теллером* (1937) путем перебора всех возможных типов симметричных расположений ядер в молекуле и исследования каждого из них указанным выше способом.

взаимно вырожденных состояний (т. е. функций базиса соответствующего представления $D^{(el)}$) имеется по крайней мере одна, для которой электронная плотность $\rho = |\psi|^2 = \psi^2$ не инвариантна по отношению к поворотам вокруг этой оси; вместе с электронной плотностью не будет симметрично по отношению к оси также и создаваемое электронами электрическое поле. В то же время в молекуле (нелинейной) существуют расположенные не на оси эквивалентные ядра — ядра, переводящиеся друг в друга поворотами C_n (или S_n). Таким образом, эквивалентные ядра оказываются лежащими в неэквивалентных точках электрического поля. Но не требуемая симметрией поля эквивалентность положений равновесия заряженных частиц в нем невозможна в том смысле, что она могла бы быть связана лишь с невероятной случайностью.

Последовательное проведение доказательства представляет собой конкретное математическое воплощение этой физической ситуации. Покажем, как строится такое доказательство (*E. Ruch, A. Schönhofer*, 1965)[1]).

Рассмотрим (в нелинейной молекуле) какое-либо ядро (назовем его a), лежащее вне «центра» молекулы (т. е. вне неподвижной точки преобразований ее группы симметрии) и не на главной оси симметрии, если таковая имеется[2]). Пусть $\boldsymbol{H}$ есть совокупность тех преобразований симметрии молекулы, которые оставляют ядро a неподвижным; $\boldsymbol{H}$ является одной из подгрупп полной группы симметрии молекулы $\boldsymbol{G}$ и может представлять собой одну из точечных групп $\boldsymbol{C}_1$, $\boldsymbol{C}_s$, $\boldsymbol{C}_n$, $\boldsymbol{C}_{nv}$. Преобразования из $\boldsymbol{G}$, не входящие в $\boldsymbol{H}$, переводят ядро a в другие, эквивалентные ему ядра $a', a'', \ldots$; пусть s — число ядер в этой совокупности. Очевидно, что порядок подгруппы $\boldsymbol{H}$ равен g/s, где g — порядок всей группы $\boldsymbol{G}$ (т. е. s — индекс подгруппы $\boldsymbol{H}$ в группе $\boldsymbol{G}$)[3]).

Заведомо число $s \geqslant 3$, так как для предполагаемого существования неодномерного неприводимого представления $D^{(el)}$ необходимо (как уже было отмечено выше) наличие по крайней мере одной оси симметрии порядка более высокого, чем 2, причем ядро a по условию на ней не находится.

---

[1]) Подробнее см. *E. Ruch, A. Schönhofer* // Theoret. chim. acta (Berl.). 1965. Bd. 3. S. 291.

[2]) Под главной осью подразумевается (в не кубических и не икосаэдрических группах симметрии) ось C_n или S_n порядка $n > 2$.

[3]) Все элементы группы $\boldsymbol{G}$ можно разбить на s смежных классов $\boldsymbol{H}, G'\boldsymbol{H}, G''\boldsymbol{H}, \ldots$, где G', G'' — элементы группы, переводящие ядро a в $a', a'', \ldots$

Представление $D^{(el)}$ группы $\boldsymbol{G}$ по отношению к группе $\boldsymbol{H}$ более низкой симметрии, вообще говоря, приводимо. Предположим, что в его разложении по неприводимым представлениям группы $\boldsymbol{H}$ имеется одномерное представление; обозначим его $d^{(el)}$. Оно осуществляется электронной волновой функцией ψ — одной из функций базиса представления $D^{(el)}$. Поскольку представление $d^{(el)}$ одномерно, квадрат $\rho = \psi^2$ инвариантен по отношению ко всем преобразованиям из $\boldsymbol{H}$, т. е. осуществляет единичное неприводимое представление этой группы.

Такое же (единичное) представление группы $\boldsymbol{H}$ можно осуществить, взяв в качестве базиса одно из смещений Q_a атома a — смещение в направлении вдоль радиуса-вектора, проведенного к ядру a из центра молекулы.

Применив теперь к этому смещению все операции группы $\boldsymbol{G}$, мы получим базис некоторого (вообще говоря, приводимого) представления этой группы; обозначим его через D_Q. Поскольку всякое преобразование из $\boldsymbol{G}$, не входящее в $\boldsymbol{H}$, переводит смещение Q_a в смещение одного из других $s-1$ эквивалентных ядер $a', a'', \ldots$, а смещения различных ядер, разумеется, линейно независимы, то размерность D_Q равна s. При этом смещения $Q_a, Q_{a'}, \ldots$, образующие базис D_Q, заведомо не могут отвечать ни чистому переносу, ни чистому повороту молекулы как целого: при наличии трех или более эквивалентных ядер из их радиальных смещений нельзя составить таких перемещений.

Таким же путем можно получить представление группы $\boldsymbol{G}$, применив все ее преобразования к функции $\rho = \psi^2$; назовем это представление D_ρ. Размерность D_ρ может быть равной s, но может оказаться и меньшей, так как нет заведомых оснований полагать, что все s функций $\rho, G'\rho, G''\rho, \ldots$ линейно независимы. Можно, однако, утверждать, что представление D_ρ, если и не будет совпадать с D_Q, то во всяком случае будет целиком содержаться в нем [1]). Кроме того, оно не является единичным, так как квадрат ψ^2 заведомо не инвариантен по отношению ко всей группе $\boldsymbol{G}$ (инвариантна лишь сумма квадратов всех функций базиса неодномерного неприводимого представления $D^{(el)}$).

[1]) Утверждение состоит вообще в следующем. Пусть одно и то же представление (размерности f) подгруппы $\boldsymbol{H}$ осуществляется различными наборами базисных функций, и пусть один из этих наборов при применении к нему всех преобразований группы $\boldsymbol{G}$ порождает представление последней с размерностью sf (где s — индекс подгруппы $\boldsymbol{H}$ в группе $\boldsymbol{G}$). Тогда можно утверждать, что представление группы $\boldsymbol{G}$, порождаемое тем же способом из любого другого из указанных наборов функций, либо совпадает с первым, либо целиком содержится в нем. Строгое доказательство этого утверждения дано в цитируемой на предыдущей странице статье.

Установленные таким образом свойства представлений D_Q и D_ρ сразу дают требуемый результат. Действительно, D_Q — часть полного колебательного представления, а D_ρ—часть представления $[D^{(el)2}]$, причем не содержащая единичного представления. Тот факт, что D_ρ содержится в D_Q, означает, следовательно, что $[D^{(el)2}]$ содержит в себе по крайней мере одно из неединичных колебательных представлений D_α, что и требовалось доказать.

В изложенных рассуждениях, однако, еще предполагалось, что в разложении представления $D^{(el)}$ по неприводимым представлениям подгруппы $\boldsymbol{H}$ имеется одномерное. Это предположение выполняется в подавляющем большинстве случаев. Так, оно заведомо справедливо, если $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{C}_1, \boldsymbol{C}_s, \boldsymbol{C}_2, \boldsymbol{C}_{2v}$, (поскольку все неприводимые представления этих групп одномерны). Оно заведомо справедливо и при $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{C}_n, \boldsymbol{C}_{nv}$ с $n > 2$, если размерность $D^{(el)}$ нечетна (поскольку группы $\boldsymbol{C}_n, \boldsymbol{C}_{nv}$ имеют лишь одно- и двумерные неприводимые представления). Рассмотрение таблиц характеров неприводимых представлений точечных групп показывает, что исключением являются двумерные представления кубических групп $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{O}, \boldsymbol{T}_d, \boldsymbol{O}_h$ по отношению к подгруппам $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{C}_3, \boldsymbol{C}_{3v}$.

Будем говорить для определенности о группе $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{O}$ и подгруппе $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{C}_3$ (что отражается только на обозначениях представлений). Две электронные функции ψ_1, ψ_2 осуществляют представление $D^{(el)} = E$ группы $\boldsymbol{O}$, и они же — представление $d^{(el)} = E$ подгруппы $\boldsymbol{C}_3$. Представление же подгруппы $\boldsymbol{C}_3$, осуществляемое произведениями ψ_1^2, ψ_2^2, $\psi_1\psi_2$, есть $[E^2] = A + E$. Такое же представление подгруппы $\boldsymbol{C}_3$ осуществляется тремя компонентами векторов произвольного смещения $\boldsymbol{Q}_a$ ядра a в качестве базиса. Представление D_ρ группы $\boldsymbol{O}$ есть в данном случае $D_\rho = [D^{(el)2}] = A_1 + E$; оно не содержит в себе представления F_2, отвечающего вектору переноса или поворота молекулы как целого, и содержит (наряду с единичным) также и неединичное представление. Поэтому тот факт, что D_ρ содержится (по тем же причинам, что и выше) в представлении D_Q (в данном случае $3s$-мерном), доказывает неустойчивость молекулы и в этом случае[1]).

В соответствии с оговоркой в начале этого параграфа во всем предыдущем изложении вырождение электронных состоя-

[1]) Еще один исключительный случай составляют четырехмерные представления икосаэдрических групп. Этот случай рассматривается аналогичным образом и приводит к тому же результату.

ний подразумевалось имеющим чисто орбитальное происхождение. Укажем, однако, что теорема Яна–Теллера остается справедливой и при учете спин-орбитальных и спин-спиновых взаимодействий, с тем лишь отличием, что в молекулах (нелинейных) с полуцелым спином не приводит к неустойчивости двукратное крамерсовское вырождение — в соответствии с общей теоремой, доказанной в § 60. Последнему случаю отвечают двумерные двузначные неприводимые представления двойных точечных групп. В отсутствие неустойчивости в этом случае можно убедиться уже следующим формальным образом. Для выяснения правил отбора матричных элементов (102.3) в случае двузначных представлений $D^{(el)}$ надо рассматривать не симметричные, а антисимметричные произведения $\{D^{(el)2}\}$ (см. § 99). Но для всех двузначных неприводимых представлений с размерностью 2 эти произведения совпадают с единичным представлением, т. е. заведомо не содержат в себе представлений, отвечающих каким-либо не полно-симметричным колебаниям молекулы.

§ 103. Квантование вращения волчка

Исследование вращательных уровней многоатомной молекулы часто затрудняется необходимостью рассматривать вращение одновременно с колебаниями. В качестве предварительной задачи мы рассмотрим вращение молекулы как твердого тела, т. е. с «жестко закрепленными» атомами (*волчок*).

Пусть $\xi\eta\zeta$ — система координат с осями, направленными вдоль трех осей инерции волчка и вращающаяся вместе с ним. Соответствующий гамильтониан получается заменой компонент J_ξ, J_η, J_ζ его момента вращения в классическом выражении для энергии соответствующими операторами:

$$\widehat{H} = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{\widehat{J}_\xi^2}{I_A} + \frac{\widehat{J}_\eta^2}{I_B} + \frac{\widehat{J}_\zeta^2}{I_C}\right), \tag{103.1}$$

где I_A, I_B, I_C — главные моменты инерции волчка.

Правила коммутации для операторов $\widehat{J}_\xi$, $\widehat{J}_\eta$, $\widehat{J}_\zeta$ компонент момента во вращающейся системе координат не очевидны, так как обычный вывод правила коммутации относится к компонентам $\widehat{J}_x$, $\widehat{J}_y$, $\widehat{J}_z$ в неподвижной системе координат. Их, однако, легко получить, воспользовавшись формулой

$$(\widehat{\mathbf{J}}\mathbf{a})(\widehat{\mathbf{J}}\mathbf{b}) - (\widehat{\mathbf{J}}\mathbf{b})(\widehat{\mathbf{J}}\mathbf{a}) = -i\widehat{\mathbf{J}}[\mathbf{ab}], \tag{103.2}$$

где $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ — два произвольных вектора, характеризующих данное тело (и коммутативных друг с другом). Эту формулу легко

проверить, производя вычисление левой части равенства в неподвижной системе координат xyz с помощью общих правил коммутации компонент момента друг с другом и с компонентами произвольного вектора.

Пусть $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ — единичные векторы вдоль осей ξ и η. Тогда $[\mathbf{ab}]$ — единичный вектор вдоль оси ζ, и (103.2) дает

$$\widehat{J}_\xi \widehat{J}_\eta - \widehat{J}_\eta \widehat{J}_\xi = -i\widehat{J}_\zeta. \tag{103.3}$$

Аналогично получаются еще два соотношения.

Таким образом, правила коммутации операторов компонент момента во вращающейся системе координат отличаются от правил коммутации в неподвижной системе лишь знаком в правой части равенства[1]). Отсюда следует, что и все полученные ранее из правил коммутации результаты для собственных значений и матричных элементов имеют место и для J_ξ, J_η, J_ζ с той лишь разницей, что все выражения надо заменить комплексно им сопряженными. В частности, собственные значения J_ζ (которые будем обозначать в этом параграфе буквой k в отличие от собственных значений $J_z = M$) пробегают значения $k = -J, \ldots, +J$, где J (целое число!) — величина момента волчка.

Шаровой волчок. Нахождение собственных значений энергии вращающегося волчка наиболее просто для случая, когда все его три главных момента инерции одинаковы: $I_A = I_B = I_C \equiv I$. Для молекулы это имеет место в тех случаях, когда она обладает симметрией одной из кубических точечных групп. Гамильтониан (103.1) принимает вид

$$\widehat{H} = \frac{\hbar^2}{2I}\widehat{\mathbf{J}}^2,$$

и его собственные значения равны

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1). \tag{103.4}$$

Каждый из этих уровней энергии вырожден по $2J+1$ направлениям момента относительно самого волчка (т. е. по значениям $J_\zeta = k$)[2]).

---

[1]) Это обстоятельство — выражение того факта, что в отношении воздействия на волновую функцию волчка поворот системы xyz эквивалентен обратному повороту системы $\xi\eta\zeta$.

[2]) Здесь и ниже мы отвлекаемся от всегда имеющего место физически несущественного $(2J+1)$-кратного вырождения по направлениям момента относительно неподвижной системы координат. С его учетом полная кратность вырождения уровней энергии шарового волчка есть $(2J+1)^2$.

Симметричный волчок. Не представляет труда также и вычисление уровней энергии в случае, когда лишь два из моментов инерции волчка совпадают: $I_A = I_B \neq I_C$. Это имеет место для молекул, обладающих одной осью симметрии более чем второго порядка. Гамильтониан (103.1) приобретает вид

$$\widehat{H} = \frac{\hbar^2}{2I_A}(\widehat{J}_\xi^2 + \widehat{J}_\eta^2) + \frac{\hbar^2}{2I_C}\widehat{J}_\zeta^2 = \frac{\hbar^2}{2I_A}\widehat{\mathbf{J}}^2 + \frac{\hbar^2}{2}\Big(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A}\Big)\widehat{J}_\zeta^2. \quad (103.5)$$

Отсюда видно, что в состоянии с определенными значениями J и k энергия равна

$$E = \frac{\hbar^2}{2I_A}J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2}\Big(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A}\Big)k^2, \quad (103.6)$$

чем и определяются уровни энергии симметричного волчка.

Вырождение по значениям k, имевшее место для шарового волчка, здесь оказывается частично снятым. Значения энергии совпадают лишь для значений k, отличающихся только знаком, что соответствует взаимно противоположным направлениям момента относительно оси волчка. Поэтому уровни энергии симметричного волчка при $k \neq 0$ двукратно вырождены.

Стационарные состояния симметричного волчка характеризуются, таким образом, тремя квантовыми числами: моментом J и его проекциями на ось волчка ($J_\zeta = k$) и на фиксированную в пространстве ось z($J_z = M$); от последнего числа энергия волчка не зависит. Отметим в этой связи, что сам факт одновременной измеримости величины момента и его проекций на фиксированную в пространстве и на жестко связанную с физической системой оси[1]) следует из того, что операторы $\widehat{\mathbf{J}}^2$ и $\widehat{J}_z$ коммутативны не только друг с другом, но и с оператором $\widehat{J}_\zeta = \widehat{\mathbf{J}}\mathbf{n}$ ($\mathbf{n}$ — единичный вектор вдоль оси ζ). Это обстоятельство легко проверить непосредственным вычислением, но оно очевидно и заранее. Оператор момента сводится к оператору бесконечно малого поворота, а скалярное произведение $\mathbf{Jn}$ двух связанных с волчком векторов инвариантно по отношению к любому повороту системы координат.

Задача об определении волновых функций стационарных состояний симметричного волчка сводится, следовательно, к нахождению общих собственных функций операторов $\widehat{\mathbf{J}}^2$, $\widehat{J}_z$, $\widehat{J}_\zeta$. В свою очередь этот вопрос математически тесно связан с законом преобразования собственных функций момента при

[1]) Не смешивать с проекциями (не измеряемыми одновременно) на две фиксированные в пространстве оси!

конечных вращениях. Изменив обозначение квантовых чисел, напишем этот закон (58.7) в виде

$$\psi_{JM} = \sum_k D^{(J)}_{kM}(\alpha, \beta, \gamma)\psi_{Jk}. \tag{103.7}$$

Будем понимать под ψ_{JM} волновую функцию состояния волчка, описываемого по отношению к неподвижным координатным осям xyz, а под ψ_{Jk} — волновые функции состояний, описываемых по отношению к связанным с волчком осям $\xi\eta\zeta$. Но в координатах, жестко связанных с физической системой (волчком), величины ψ_{Jk} имеют определенные значения, не зависящие от ориентации системы в пространстве; обозначим их как $\psi^{(0)}_{Jk}$. Формула же (103.7) будет давать угловую зависимость функций ψ_{JM}. Пусть теперь состояние $|JM\rangle$ обладает также и определенным значением k проекции момента на ось ζ. Это значит, что из всех величин $\psi^{(0)}_{Jk}$ будет отлична от нуля лишь одна — с заданным значением k. Тогда сумма в (103.7) сведется к одному члену:

$$\psi_{JMk} = \psi^{(0)}_{Jk} D^{(J)}_{kM}(\alpha, \beta, \gamma).$$

Тем самым найдена зависимость волновых функций состояний $|JMk\rangle$ от углов Эйлера, определяющих поворот осей волчка по отношению к неподвижным осям. Нормируя волновую функцию условием

$$\int |\psi_{JMk}|^2 \sin\beta \, d\alpha \, d\beta \, d\gamma = 1,$$

будем иметь

$$\psi_{JMk} = i^J \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D^{(J)}_{kM}(\alpha, \beta, \gamma); \tag{103.8}$$

фазовый множитель выбран так, чтобы при $k{=}0$ функция (103.8) переходила в собственную функцию свободного (никак не связанного с осью ζ) целочисленного момента J с проекцией M, т. е. в обычную (сферическую) функцию (ср. (58.25)[1]).

[1]) Прямой вывод выражения (103.8), без обращения к теории конечных вращений, см. в задаче 1 к этому параграфу. О вычислении матричных элементов различных величин по волновым функциям (103.8) см. § 110, 87 (соответствующие формулы отличаются от формул для двухатомной молекулы (без спина) лишь обозначением квантовых чисел — ср. примеч. на с. 389).

Асимметричный волчок. При $I_A \neq I_B \neq I_C$ вычисление уровней энергии в общем виде невозможно. Вырождение по направлениям момента относительно волчка здесь снимается полностью, так что данному J соответствует $2J+1$ различных невырожденных уровней. Для вычисления этих уровней (при заданном J) следует исходить из уравнения Шредингера, записанного в матричном виде (*O. Klein*, 1929). Это делается следующим образом.

Волновые функции ψ_{Jk} состояний волчка с определенными значениями J и ζ-проекции момента — это найденные выше функции (103.8) (индекс z-проекции момента M, от которой энергия не зависит, для краткости ниже опускаем); в этих состояниях энергия асимметричного волчка не имеет определенных значений. Напротив, в стационарных состояниях не имеет определенных значений проекция J_ζ, т. е. уровням энергии нельзя приписать определенных значений k. Волновые функции этих состояний ищем в виде линейных комбинаций

$$\psi_J = \sum_k c_k \psi_{Jk} \tag{103.9}$$

(подразумевается, что все функции — с каким-либо одинаковым для всех значением M). Подстановка в уравнение Шредингера $\widehat{H}\psi_J = E_J\psi_J$ приводит к системе уравнений

$$\sum_{k'} (\langle Jk|H|Jk'\rangle - E\delta_{kk'})c_{k'} = 0, \tag{103.10}$$

а условие разрешимости этой системы дает секулярное уравнение

$$|\langle Jk|H|Jk'\rangle - E\delta_{kk'}| = 0. \tag{103.11}$$

Корни этого уравнения определяют уровни энергии волчка, после чего система уравнений (103.10) позволит найти линейные комбинации (103.9), диагонализующие гамильтониан, т. е. волновые функции стационарных состояний волчка с заданным значением J (и M). Вычисление же матричных элементов какой-либо физической величины по этим волновым функциям сводится, таким образом, к матричным элементам симметричного волчка.

Операторы $\widehat{J}_\xi$, $\widehat{J}_\eta$ имеют матричные элементы только для переходов с изменением k на единицу, а $\widehat{J}_\zeta$ — только диагональные элементы (см. формулы (27.13), в которых надо писать J, k вместо L, M). Поэтому операторы $\widehat{J}^2_\xi$, $\widehat{J}^2_\eta$, $\widehat{J}^2_\zeta$, а с ними и $\widehat{H}$ имеют

матричные элементы лишь для переходов с $k \to k$, $k \pm 2$. Отсутствие матричных элементов для переходов между состояниями с четными и нечетными k приводит к тому, что секулярное уравнение степени $2J+1$ сразу распадается на два независимых уравнения степеней J и $J+1$. Одно из них составляется из матричных элементов для переходов между состояниями с четными, а другое — с нечетными значениями k.

Каждое из этих уравнений в свою очередь может быть приведено к двум уравнениям более низкой степени. Для этого надо пользоваться матричными элементами, определенными не с помощью функций ψ_{Jk}, а с помощью функций

$$\begin{aligned} \psi^{+}_{Jk} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{Jk} + \psi_{J,-k}), \\ \psi^{-}_{Jk} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{Jk} - \psi_{J,-k}) \quad (k \neq 0), \\ \psi^{+}_{J0} &= \psi_{J0}. \end{aligned} \tag{103.12}$$

Функции, отличающиеся индексом $+$ и $-$, обладают различной симметрией (по отношению к меняющему знак k отражению в плоскости, проходящей через ось ζ), а потому матричные элементы для переходов между ними исчезают. Следовательно, можно составлять секулярные уравнения в отдельности для состояний $+$ и состояний $-$.

Гамильтониан (103.1) (вместе с правилами коммутации (103.3)) обладает специфической симметрией — он инвариантен по отношению к одновременному изменению знака любых двух из операторов $\widehat{J}_\xi$, $\widehat{J}_\eta$, $\widehat{J}_\zeta$. Такая симметрия формально соответствует группе $\boldsymbol{D}_2$. Поэтому уровни асимметричного волчка можно классифицировать по неприводимым представлениям этой группы. Таким образом, имеется четыре типа невырожденных уровней, соответствующих представлениям A, B_1, B_2, B_3 (см. табл. 7, с. 460).

Легко установить, какие именно состояния асимметричного волчка относятся к каждому из этих типов. Для этого надо выяснить свойства симметрии функций ψ_{Jk} и составленных из них функций (103.12). Это можно было бы сделать непосредственно на основании выражений (103.8). Проще, однако, исходить из более обычных сферических функций, заметив, что по своим свойствам симметрии волновые функции состояний с определенными значениями проекции момента на ось ζ совпадают с собственными функциями момента

$$\psi_{Jk} \sim Y^{*}_{Jk}(\theta, \varphi) \sim e^{-ik\varphi}\Theta_{Jk}(\theta), \tag{103.13}$$

где θ, φ — сферические углы в осях $\xi\eta\zeta$, а знак $\sim$ означает здесь слова «преобразуется как»; комплексное сопряжение в (103.13) связано с измененным знаком в правых частях соотношений коммутации (103.3).

Поворот на угол π вокруг оси ζ (т. е. операция симметрии $C_2^{(\zeta)}$) умножает функцию (103.13) на $(-1)^k$:

$$C_2^{(\zeta)}: \quad \psi_{Jk} \to (-1)^k \psi_{Jk}.$$

Операцию $C_2^{(\eta)}$ можно рассматривать как результат последовательно проведенных инверсии и отражения в плоскости $\xi\zeta$; первая операция умножает ψ_{Jk} на $(-1)^J$, а вторая (изменение знака φ) эквивалентна изменению знака k. Учитывая определение функции $\Theta_{J,-k}$ (28.6), получим поэтому

$$C_2^{(\eta)}: \quad \psi_{Jk} \to (-1)^{J+k} \psi_{J,-k}.$$

Наконец, при преобразовании $C_2^{(\xi)} = C_2^{(\eta)} C_2^{(\zeta)}$ имеем

$$C_2^{(\xi)}: \quad \psi_{Jk} \to (-1)^J \psi_{J,-k}.$$

Учитывая эти законы преобразования, найдем, что состояния, отвечающие функциям (103.12), относятся к следующим типам симметрии:

$$\begin{aligned}
\Psi^+_{Jk} &\begin{cases} \text{четные } J, & \text{четные } k, & k - A, \\ \text{четные } J, & \text{нечетные } k, & k - B_3, \\ \text{нечетные } J, & \text{четные } k, & k - B_1, \\ \text{нечетные } J, & \text{нечетные } k, & k - B_2, \end{cases} \\
\Psi^-_{JK} &\begin{cases} \text{четные } J, & \text{четные } k, & k - B_1, \\ \text{четные } J, & \text{нечетные } k, & k - B_2, \\ \text{нечетные } J, & \text{четные } k, & k - A, \\ \text{нечетные } J, & \text{нечетные } k, & k - B_3. \end{cases}
\end{aligned} \tag{103.14}$$

Путем простого подсчета легко найти число состояний каждого типа при заданном значении J. Именно, типу A и каждому из типов B_1, B_2, B_3 соответствуют следующие числа состояний:

	A	B_1, B_2, B_3
Четные J	$\dfrac{J}{2}+1$	$\dfrac{J}{2}$
Нечетные J	$\dfrac{J-1}{2}$	$\dfrac{J+1}{2}$

(103.15)

У асимметричного волчка имеют место правила отбора для матричных элементов по отношению к переходам между состояниями типов A, B_1, B_2, B_3, которые легко получить обычным способом из воображений симметрии. Так, для компонент векторной физической величины $\mathbf{A}$ имеют место правила отбора:

$$\begin{array}{lll} \text{для} & A_\xi\colon A \leftrightarrow B_3^{(\xi)}, & B_1^{(\zeta)} \leftrightarrow B_2^{(\eta)}, \\ \text{»} & A_\eta\colon A \leftrightarrow B_2^{(\eta)}, & B_1^{(\zeta)} \leftrightarrow B_3^{(\xi)}, \\ \text{»} & A_\zeta\colon A \leftrightarrow B_1^{(\zeta)}, & B_2^{(\eta)} \leftrightarrow B_3^{(\xi)} \end{array} \qquad (103.16)$$

(для ясности указываем в виде индекса у символа представления ось, поворот вокруг которой имеет в данном представлении характер $+1$).

З а д а ч и

1. Найти волновые функции состояний $|JMk\rangle$ симметричного волчка прямым вычислением как собственных функций операторов $\widehat{\mathbf{J}}^2$, $\widehat{J}_z$, $\widehat{J}_\zeta$ (*F. Reiche, H. Rademacher*, 1926).

Р е ш е н и е. Имея в виду получить ψ_{JMk} в функции углов Эйлера α, β, γ, надо выразить через них операторы проекций момента на неподвижные оси x, y, z. Поскольку оператор проекции момента на какую-либо ось есть $-i\partial/\partial\varphi$, где φ — угол поворота вокруг этой оси, то можно написать,

$$\widehat{J}_x = -i\frac{\partial}{\partial\varphi_x}, \quad \widehat{J}_y = -i\frac{\partial}{\partial\varphi_y}, \quad \widehat{J}_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi_z},$$

где φ_x, φ_y, φ_z — углы поворотов вокруг соответствующих осей. Производные по этим углам можно выразить через производные по α, β, γ, вспомнив, что бесконечно малые повороты складываются как векторы (направленные вдоль осей поворотов). Направления векторов $\delta\alpha$, $\delta\beta$, $\delta\gamma$ бесконечно малых поворотов, описываемых в эйлеровых углах, показаны на рис. 20 (с. 270). Проецируя их на неподвижные оси xyz, найдем углы поворотов вокруг этих осей в виде

$$\begin{aligned} \delta\varphi_x &= -\sin\alpha\,\delta\beta + \cos\alpha\sin\beta\,\delta\gamma, \\ \delta\varphi_y &= \cos\alpha\,\delta\beta + \sin\alpha\sin\beta\,\delta\gamma, \\ \delta\varphi_z &= \delta\alpha + \cos\beta\,\delta\gamma. \end{aligned}$$

Отсюда обратно

$$\begin{aligned} \delta\alpha &= -\operatorname{ctg}\beta\cos\alpha\,\delta\varphi_x - \operatorname{ctg}\beta\sin\alpha\,\delta\varphi_y + \delta\varphi_z, \\ \delta\beta &= -\sin\alpha\,\delta\varphi_x + \cos\alpha\,\delta\varphi_y, \\ \delta\gamma &= \frac{\cos\alpha}{\sin\beta}\,\delta\varphi_x + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\,\delta\varphi_y. \end{aligned}$$

С помощью этих выражений находим

$$\begin{aligned} \widehat{J}_x &= -i\left(-\cos\alpha\operatorname{ctg}\beta\frac{\partial}{\partial\alpha} - \sin\alpha\frac{\partial}{\partial\beta} + \frac{\cos\alpha}{\sin\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right), \\ \widehat{J}_y &= -i\left(-\cos\alpha\operatorname{ctg}\beta\frac{\partial}{\partial\alpha} - \cos\alpha\frac{\partial}{\partial\beta} + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right), \\ \widehat{J}_z &= -i\frac{\partial}{\partial\alpha}. \end{aligned}$$

При воздействии на функцию ψ_{JMk} операторы $\widehat{J}_z = -i\partial/\partial\alpha$ и $\widehat{J}_\zeta = -i\partial/\partial\gamma$ (γ есть угол поворота вокруг оси ζ!) заменяются на M и k (соответствующая зависимость волновой функции от углов Эйлера α и γ дается множителем $\exp(i\alpha M + i\gamma k)$). После этого будет

$$\widehat{J}_+ = \widehat{J}_x + i\widehat{J}_y = e^{i\alpha}\left(\frac{\partial}{\partial\beta} - M\operatorname{ctg}\beta + \frac{k}{\sin\beta}\right),$$

$$\widehat{J}_- = \widehat{J}_x - i\widehat{J}_y = e^{-i\alpha}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta} - M\operatorname{ctg}\beta + \frac{k}{\sin\beta}\right).$$

Дальнейший вывод в точности соответствует выводу, произведенному в конце § 28. Исходим из равенства $\widehat{J}_+\psi_{JJk} = 0$, имеющего место для волновой функции с $M = J$. Отсюда имеем уравнение

$$\left(\frac{\partial}{\partial\beta} - J\operatorname{ctg}\beta + \frac{k}{\sin\beta}\right)\psi_{JJk} = 0.$$

Нормированное решение этого уравнения

$$\psi_{JJk} = i^J(-1)^{J-k}\left[\frac{(2J+1)!}{2(J+k)!(J-k)!}\right]^{1/2} \times \\ \times \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{J+1}\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{J-k}\frac{e^{i(J\alpha+k\gamma)}}{2\pi}$$

(нормировочный интеграл сводится к B-интегралу Эйлера). Это выражение действительно совпадает, с точностью до фазового множителя, с функцией

$$\sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}D^{(J)}_{kJ}(\alpha,\beta,\gamma)$$

(ср. (58.26)); фазовый множитель выбран в соответствии с определением в (103.7).

Волновые функции с $M < J$ вычисляются затем путем повторного применения к ψ_{JJk} формулы

$$\widehat{J}_-\psi_{J,M+1,k} = \sqrt{(J-M)(J+M+1)}\psi_{JMK}.$$

Окончательный ответ совпадает с (103.8), где функции $D^{(J)}_{kM}$ даются формулами (58.9)–(58.11) (причем надо учесть свойство симметрии этих функций (58.18)).

2. Вычислить матричные элементы $\langle Jk'|H|Jk\rangle$ для асимметричного волчка.

Р е ш е н и е. С помощью формул (27.13) находим

$$\langle k|J_\xi^2|k\rangle = \langle k|J_\eta^2|k\rangle = \frac{1}{2}[J(J+1) - k^2],$$

$$\langle k|J_\xi^2|k+2\rangle = \langle k+2|J_\xi^2|k\rangle = -\langle k|J_\eta^2|k+2\rangle = -\langle k+2|J_\eta^2|k\rangle = \\ = \frac{1}{4}\sqrt{(J-k)(J-k-1)(J+k+1)(J+k+2)}$$

(диагональные индексы J, J у матричных элементов для краткости везде опускаем). Отсюда получаем для искомых матричных элементов

гамильтониана [1])

$$\langle k|H|k\rangle = \frac{\hbar^2}{4}(a+b)[J(J+1)-k^2] + \frac{\hbar^2}{2}ck^2,$$

$$\langle k|H|k+2\rangle = \langle k+2|H|k\rangle = \\ = \frac{\hbar^2}{8}(a-b)\sqrt{(J-k)(J-k-1)(J+k+1)(J+k+2)}. \qquad (1)$$

Матричные элементы по отношению к функциям (103.12) выражаются через элементы (1) согласно соотношениям

$$\begin{gathered} \langle k \pm |H|k\pm\rangle = \langle k|H|k\rangle, \quad k \neq 1, \\ \langle 1 \pm |H|1\pm\rangle = \langle 1|H|1\rangle \pm \langle 1|H|-1\rangle, \\ \langle k \pm |H|k+2,\pm\rangle = \langle k|H|k+2\rangle, \quad k \neq 0, \\ \langle 0+|H|2+\rangle = \sqrt{2}\langle 0|H|2\rangle. \end{gathered} \qquad (2)$$

3. Определить уровни энергии асимметричного волчка при $J=1$.

Р е ш е н и е. Секулярное уравнение третьей степени распадается на три уравнения первой степени. Одно из них дает

$$E_1 = \langle 0+|H|0+\rangle = \frac{\hbar^2}{2}(a+b). \qquad (3)$$

Отсюда можно сразу написать два других уровня энергии, так как заранее очевидно, что три параметра a, b, c входят в задачу симметричным образом. Поэтому

$$E_2 = \frac{\hbar^2}{2}(a+c), \quad E_3 = \frac{\hbar^2}{2}(b+c). \qquad (4)$$

Уровни E_1, E_2, E_3 относятся соответственно к типам симметрии B_1, B_2, B_3 [2]). Волновые функции этих состояний

$$\psi_1 = \psi_{10}^{+}, \quad \psi_2 = \psi_{11}^{+}, \quad \psi_3 = \psi_{11}^{-}.$$

4. То же при $J=2$.

Р е ш е н и е. Секулярное уравнение пятой степени распадается на три уравнения первой и одно второй степени. Одно из уравнений первой степени дает

$$E_1 = \langle 2-|H|2-\rangle = 2\hbar^2 c + \frac{\hbar^2}{2}(a+b) \qquad (5)$$

(уровень типа B_1). Отсюда делаем вывод, что должны быть еще два уровня (типов B_2 и B_3):

$$E_2 = 2\hbar^2 b + \frac{\hbar^2}{2}(a+c), \quad E_3 = 2\hbar^2 a + \frac{\hbar^2}{2}(b+c).$$

---

[1]) В задачах 2–5, с целью упрощения записи формул, пользуемся обозначениями

$$a = 1/I_A, \quad b = 1/I_B, \quad c = 1/I_C.$$

[2]) Это следует непосредственно из соображений симметрии. Так, энергия E_1 симметрична по отношению к параметрам a и b; такой должна быть энергия состояния, симметрия которого по отношению к осям ξ и η одинакова (состояние типа B_1).

Этим трем уровням отвечают волновые функции

$$\psi_1 = \psi^-_{22}, \quad \psi_2 = \psi^-_{21}, \quad \psi_3 = \psi^+_{21}.$$

Уравнение второй степени будет следующим:

$$\begin{vmatrix} \langle 0+|H|0+\rangle - E & \langle 2+|H|0+\rangle \\ \langle 2+|H|0+\rangle & \langle 2+|H|2+\rangle - E \end{vmatrix} = 0. \tag{6}$$

Решив его, получим

$$E_{4,5} = \hbar^2(a+b+c) \pm \hbar^2[(a+b+c)^2 - 3(ab+bc+ac)]^{1/2}. \tag{7}$$

Эти уровни относятся к типу A. Соответствующие им волновые функции — линейные комбинации функций ψ^+_{20} и ψ^+_{22}.

5. То же для $J = 3$.

Р е ш е н и е. Секулярное уравнение седьмой степени распадается на одно первой и три второй степени. Уравнение первой степени дает

$$E_1 = \langle 2-|H|2-\rangle = 2\hbar^2(a+b+c) \tag{8}$$

(уровень типа A). Одно из уравнений второй степени есть уравнение (6) предыдущей задачи (с другим значением J). Его корни

$$E_{2,3} = (5\hbar^2/2)(a+b) + \hbar^2 c \pm \hbar^2[4(a-b)^2 + c^2 + ab - ac - bc]^{1/2} \tag{9}$$

(уровни типа B_1). Остальные уровни получаются отсюда перестановкой параметров a, b, c.

6. Определить расщепление уровней системы, обладающей квадрупольным моментом, в произвольном внешнем электрическом поле.

Р е ш е н и е. Выбрав в качестве осей координат главные оси тензора $\partial^2\varphi/\partial x_i \partial x_k$ (ср. задачу 3, § 76), приведем квадрупольную часть гамильтониана системы к виду

$$\widehat{H} = A\widehat{J}_x^2 + B\widehat{J}_y^2 + C\widehat{J}_z^2, \quad A + B + C = 0.$$

Ввиду полной формальной аналогичности этого выражения с гамильтонианом (103.1) поставленная задача эквивалентна задаче о нахождении уровней энергии асимметричного волчка, с тем лишь отличием, что теперь сумма коэффициентов $A + B + C = 0$, а момент может иметь и полуцелые значения. Для последних вычисления должны быть произведены тем же способом заново, а для целых J можно воспользоваться результатами задач 3–5. Окончательно получим следующие значения смещения энергии ΔE для нескольких первых значений J:

$$J = 1: \qquad \Delta E = -A, -B, -C,$$

$$J = 3/2: \qquad \Delta E = \pm\sqrt{(3/2)(A^2+B^2+C^2)},$$

$$J = 2: \qquad \Delta E :, 3B, 3C, \pm\sqrt{6(A^2+B^2+C^2)}.$$

При $J = 3/2$ уровни энергии остаются двукратно вырожденными в соответствии с теоремой Крамерса (§ 60).

§ 104. Взаимодействие колебаний и вращения молекулы

До сих пор мы рассматривали вращение и колебания как независимые движения молекулы. В действительности же одновременное наличие того и другого приводит к своеобразному взаимодействию между ними (*E. Teller, L. Tisza, O. Placzek*, 1932–1933).

Начнем с рассмотрения линейных многоатомных молекул. Линейная молекула может совершать колебания двух типов (см. конец § 100) — продольные с простыми частотами и поперечные с двукратными частотами. Нас будут интересовать сейчас последние.

Молекула, совершающая поперечные колебания, обладает, вообще говоря, некоторым моментом импульса. Это очевидно уже из простых механических соображений [1]), но может быть показано и квантовомеханическим рассмотрением. Последнее позволяет также определить и возможные значения этого момента в данном колебательном состоянии.

Предположим, что в молекуле возбуждена какая-либо одна двукратная частота ω_α. Уровень энергии с колебательным квантовым числом v_α вырожден $(v_\alpha+1)$-кратно. Ему соответствует $v_\alpha+1$ волновых функций

$$\psi_{v_{\alpha1}v_{\alpha2}} = \text{const}\cdot\exp\Big[-\frac{1}{2}c_\alpha^2(Q_{\alpha1}^2+Q_{\alpha2}^2)\Big]H_{v_{\alpha1}}(c_\alpha Q_{\alpha1})H_{v_{\alpha2}}(c_\alpha Q_{\alpha2})$$

(где $v_{\alpha1}+v_{\alpha2}=v_\alpha$) или какие-либо любые независимые линейные комбинации. Общая (по $Q_{\alpha1}$ и $Q_{\alpha2}$) старшая степень полинома, на который умножается экспоненциальный множитель, во всех этих функциях одинакова и равна v_α. Очевидно, что всегда можно выбрать в качестве основных функций линейные комбинации функций $\psi_{v_{\alpha1}v_{\alpha2}}$ вида

$$\psi_{v_\alpha l_\alpha} = \text{const}\cdot\exp\Big[-\frac{1}{2}c_\alpha^2(Q_{\alpha1}^2+Q_{\alpha2}^2)\Big]\times$$
$$\times\Big[(Q_{\alpha1}+iQ_{\alpha2})^{(v_\alpha+l_\alpha)/2}(Q_{\alpha1}-iQ_{\alpha2})^{(v_\alpha-l_\alpha)/2}+\ldots\Big]. \quad (104.1)$$

В квадратных скобках стоит определенный полином, из которого мы выписали только старший член; l_α есть целое число, могущее принимать $v_\alpha+1$ различных значений: $l_\alpha = v_\alpha,\ v_\alpha-2,\ v_\alpha-4,\ldots,-v_\alpha$.

Нормальные координаты $Q_{\alpha1}$, $Q_{\alpha2}$ поперечного колебания представляют собой два взаимно перпендикулярных смещения от оси молекулы. При повороте вокруг этой оси на угол φ старший член полинома (а с ним и вся функция $\psi_{v_\alpha l_\alpha}$) умножится на

$$\exp\Big\{i\varphi\Big(\frac{v_\alpha+l_\alpha}{2}\Big)-i\varphi\Big(\frac{v_\alpha-l_\alpha}{2}\Big)\Big\}=\exp(il_\alpha\varphi).$$

[1]) Так, два взаимно перпендикулярных поперечных колебания с разностью фаз в $\pi/2$ можно рассматривать как чистое вращение изогнутой молекулы вокруг продольной оси.

Отсюда видно, что функция (104.1) соответствует состоянию с моментом l_α относительно оси.

Таким образом, мы приходим к результату, что в состоянии, в котором возбуждена (с квантовым числом v_α) двукратная частота ω_α, молекула обладает моментом (относительно своей оси), пробегающим значения

$$l_\alpha = v_\alpha, v_\alpha - 2, v_\alpha - 4, \ldots, -v_\alpha. \tag{104.2}$$

О нем говорят, как о *колебательном моменте* молекулы. Если возбуждено одновременно несколько поперечных колебаний, то полный колебательный момент равен сумме $\sum l_\alpha$. Сложенный с электронным орбитальным моментом, он дает полный момент l молекулы относительно ее оси.

Полный момент импульса молекулы J (как и у двухатомной молекулы) не может быть меньше момента относительно оси, т. е. J пробегает значения

$$J = |l|, |l| + 1, \ldots$$

Другими словами, состояний с $J = 0, 1, \ldots, |l| - 1$ не существует.

При гармонических колебаниях энергия зависит только от чисел v_α и не зависит от l_α. Вырождение колебательных уровней (по значениям l_α) снимается при наличии ангармоничности. Снятие, однако, неполное: уровни остаются двукратно вырожденными, причем одинаковой энергией обладают состояния, отличающиеся одновременным изменением знака всех l_α и l; в следующем (после гармонического) приближении в энергии появляется квадратичный по моментам l_α член вида

$$\sum_{\alpha,\beta} g_{\alpha\beta} l_\alpha l_\beta$$

($g_{\alpha\beta}$ — постоянные). Это остающееся двукратное вырождение снимается эффектом, аналогичным Λ-удвоению у двухатомных молекул.

Переходя к нелинейным молекулам, необходимо прежде всего сделать следующее замечание чисто механического характера. Для произвольной (нелинейной) системы частиц возникает вопрос о том, каким образом можно вообще отделить колебательное движение от вращения, другими словами, что следует понимать под «невращающейся системой». На первый взгляд, можно было бы подумать, что критерием отсутствия вращения может являться равенство нулю момента импульса:

$$\sum m[\mathbf{rv}] = 0 \tag{104.3}$$

(суммирование по частицам системы). Однако стоящее слева выражение не является полной производной по времени какой-либо функции координат. Поэтому написанное равенство не может быть проинтегрировано по времени так, чтобы быть сформулированным в виде равенства нулю некоторой функции координат. Между тем именно это необходимо для того, чтобы можно было разумным образом сформулировать понятие о «чистых колебаниях» и «чистом вращении».

Поэтому в качестве определения отсутствия вращения надо взять условие

$$\sum m[\mathbf{r}_0\mathbf{v}] = 0, \tag{104.4}$$

где $\mathbf{r}_0$ — радиус-вектор положения равновесия частиц. Написав $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u}$, где $\mathbf{u}$ — смещения при малых колебаниях, имеем $\mathbf{v} = \mathbf{r} = \dot{\mathbf{u}}$. Уравнение (104.4) интегрируется по времени, в результате чего получаем

$$\sum m[\mathbf{r}_0\mathbf{u}] = 0. \tag{104.5}$$

Движение молекулы мы будем рассматривать как совокупность чисто колебательного движения, при котором удовлетворяется условие (104.5), и вращения молекулы как целого [1]). Написав момент импульса в виде

$$\sum m[\mathbf{r}\mathbf{v}] = \sum m[\mathbf{r}_0\mathbf{v}] + \sum m[\mathbf{u}\mathbf{v}],$$

мы видим, что, в соответствии с определением (104.4) отсутствия вращения, под колебательным моментом надо понимать сумму $\sum m[\mathbf{u}\mathbf{v}]$. Необходимо, однако, иметь в виду, что этот момент, являясь лишь частью полного момента системы, сам по себе отнюдь не сохраняется. Поэтому каждому колебательному состоянию можно приписать лишь среднее значение колебательного момента.

Молекулы, не обладающие ни одной осью симметрии более чем второго порядка, относятся к типу асимметричного волчка. У молекул этого типа все частоты колебаний — простые (их группы симметрии обладают только одномерными неприводимыми представлениями). Поэтому все колебательные уровни не вырождены. Но во всяком невырожденном состоянии средний момент импульса обращается в нуль (см. § 26). Таким образом, у молекул типа асимметричного волчка средний колебательный момент во всех состояниях отсутствует.

[1]) Поступательное движение предполагается отделенным с самого начала выбором системы координат, в которой центр инерции молекулы покоится.

Если в числе элементов симметрии молекулы имеется одна ось более чем второго порядка, молекула относится к типу симметричного волчка. Такая молекула обладает колебаниями как с простыми, так и с двукратными частотами. Средний колебательный момент первых снова обращается в нуль. Двукратным же частотам соответствует отличное от нуля среднее значение проекции момента на ось молекулы.

Легко найти выражение для энергии вращательного движения молекулы (типа симметричного волчка) с учетом колебательного момента. Оператор этой энергии отличается от (103.5) заменой вращательного момента волчка разностью между полным (сохраняющимся) моментом молекулы $\mathbf{J}$ и ее колебательным моментом $\mathbf{J}^{(v)}$:

$$\widehat{H}_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I_A}(\widehat{\mathbf{I}} - \widehat{\mathbf{J}}^{(v)})^2 + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A}\right)(\widehat{J}_\zeta - \widehat{J}_\zeta^{(v)})^2. \qquad (104.6)$$

Искомая энергия есть среднее значение $\overline{H}_{\text{вр}}$. Члены в (104.6), содержащие квадраты компонент $\mathbf{J}$, дают чисто вращательную энергию, совпадающую с (103.6). Члены, содержащие квадраты компонент $\mathbf{J}^{(v)}$, дают не зависящие от вращательных квантовых чисел постоянные; их можно опустить. Члены же, содержащие произведения компонент $\mathbf{J}$ и $\mathbf{J}^{(v)}$, представляют собой интересующий нас здесь эффект взаимодействия колебаний молекулы с ее вращением; его называют *кориолисовым взаимодействием* (имея в виду его соответствие кориолисовым силам в классической механике). При усреднении этих членов надо иметь в виду, что средние значения поперечных (ξ, η) компонент колебательного момента равны нулю. Поэтому для среднего значения энергии кориолисового взаимодействия получаем

$$E_{\text{кор}} = -\frac{\hbar^2}{I_C} k k_v, \qquad (104.7)$$

где k (целое число) есть, как и в § 103, проекция полного момента на ось молекулы, а $k_v = \overline{J_\zeta^{(v)}}$ — среднее значение проекции колебательного момента, характеризующее данное колебательное состояние; k_v, в противоположность k, отнюдь не является целым числом.

Наконец, рассмотрим молекулы типа шарового волчка. Сюда относятся молекулы с симметрией какой-либо из кубических групп. Такие молекулы обладают одно-, дву- и трехкратными частотами (соответственно тому, что среди неприводимых представлений кубических групп имеются одно-, дву- и трехмерные). Вырождение колебательных уровней, как всегда,

частично снимается ангармоничностью; после учета этих эффектов остаются, помимо невырожденных, лишь дву- и трехкратно вырожденные уровни. Мы будем сейчас говорить именно об этих расщепленных ангармоничностью уровнях.

Легко видеть, что у молекул типа шарового волчка средний колебательный момент отсутствует не только в невырожденных, но и в двукратно вырожденных колебательных состояниях. Это следует уже из простых соображений, основанных на свойствах симметрии. Действительно, векторы средних моментов в двух состояниях, относящихся к одному вырожденному уровню энергии, должны были бы преобразовываться друг в друга при всех преобразованиях симметрии молекулы. Но ни одна из кубических групп симметрии не допускает существования двух преобразующихся лишь друг в друга направлений; преобразуются друг в друга лишь совокупности не менее чем трех направлений.

Из этих же соображений следует, что в состояниях, соответствующих трехкратно вырожденным колебательным уровням, средний колебательный момент отличен от нуля. После усреднения по колебательному состоянию этот момент представится оператором, изображающимся матрицей, элементы которой соответствуют переходам между тремя взаимно вырожденными состояниями. В соответствии с числом таких состояний этот оператор должен иметь вид $\zeta\widehat{\mathbf{I}}$, где $\mathbf{I}$ — оператор момента, равного единице (для которого $2l+1=3$), а ζ — характерная для данного колебательного уровня постоянная. Гамильтониан вращательного движения молекулы

$$\widehat{H}_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I}(\widehat{\mathbf{J}} - \widehat{\mathbf{J}}^{(v)})^2$$

после такого усреднения превращается в оператор

$$\widehat{H}_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I}\widehat{\mathbf{J}}^2 + \frac{\hbar^2}{2I}\overline{\widehat{\mathbf{J}}^{(v)2}} - \frac{\hbar^2}{I}\zeta\widehat{\mathbf{J}}\widehat{\mathbf{I}}. \tag{104.8}$$

Собственные значения первого члена — это обычная вращательная энергия (103.4), а второй член дает несущественную постоянную, не зависящую от вращательного квантового числа. Последний же член в (104.8) дает искомую энергию кориолисова расщепления колебательного уровня. Собственные значения величины $\mathbf{JI}$ вычисляются обычным образом; она может иметь (при заданном $\mathbf{J}$) три различных значения (соответствующих значениям вектора $\mathbf{I}+\mathbf{J}$, равным $J+1$, $J-1$, J):

$$E_{\text{кор}}^{(J+1)} = -\frac{\hbar^2}{I}\zeta J, \quad E_{\text{кор}}^{(J-1)} = \frac{\hbar^2}{I}\zeta(J+1), \quad E_{\text{кор}}^{(J)} = \frac{\hbar^2}{I}\zeta. \tag{104.9}$$

§ 105. Классификация молекулярных термов

Волновая функция молекулы представляет собой произведение электронной волновой функции, волновой функции колебательного движения ядер и вращательной волновой функции. О классификации и типах симметрии этих функций в отдельности мы уже говорили. Теперь остается рассмотреть вопрос о классификации молекулярных термов в целом, т. е. о возможной симметрии полной волновой функции.

Ясно, что задание симметрии всех трех множителей по отношению к тем или иным преобразованиям определяет также и симметрию произведения по отношению к этим же преобразованиям. Для полной характеристики симметрии состояния надо еще указать поведение полной волновой функции при одновременной инверсии координат всех частиц (электронов и ядер) в молекуле. Состояние называют *отрицательным* или *положительным*, смотря по тому, меняет ли волновая функция свой знак или остается неизменной при этом преобразовании [1]).

Необходимо, однако, иметь в виду, что характеристика состояния по отношению к инверсии имеет смысл только для молекул, не обладающих стереоизомерами. Наличие стереоизомерии означает, что при инверсии молекула принимает конфигурацию, которая никаким поворотом в пространстве не может быть совмещена с исходной (молекулы «правой» и «левой» модификаций вещества) [2]). Поэтому волновые функции, получающиеся друг из друга при инверсии, при наличии стереоизомерии относятся по существу к различным молекулам и сравнивать их не имеет смысла [3]).

Мы видели в § 86, что у двухатомных молекул спин ядер оказывает существенное косвенное влияние на схему молекулярных термов, определяя кратности их вырождения, а в некоторых случаях вовсе запрещая уровни той или иной симметрии. То же самое имеет место у многоатомных молекул. Однако здесь исследование вопроса значительно сложнее и требует применения методов теории групп в каждом конкретном случае.

Идея метода заключается в следующем. Полная волновая функция должна содержать, наряду с координатной частью

[1]) Мы пользуемся, как это принято, той же неудачной терминологией, что и для двухатомных молекул (см. § 86).

[2]) Для возможности наличия стереоизомерии необходимо, чтобы молекула не обладала никаким элементом симметрии, связанным с отражением (центр инверсии, плоскость симметрии, зеркально-поворотная ось).

[3]) Строго говоря, квантовая механика всегда приводит к отличной от нуля вероятности перехода из одной модификации в другую. Однако эта вероятность, связанная с переходом ядер через барьер, крайне мала.

(которую мы до сих пор только и рассматривали), также и спиновый множитель, являющийся функцией от проекций спинов всех ядер на какое-либо выбранное направление в пространстве. Проекция σ спина ядра пробегает $2i+1$ значений (i — спин ядра); давая всем $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N$ (N — число атомов в молекуле) все возможные значения, получим всего $(2i_1+1)(2i_2+1)\ldots(2i_N+1)$ различных значений спинового множителя. При каждом преобразовании симметрии те или другие ядра (одинакового сорта) меняются местами, и если представлять себе значения спинов «остающимися на местах», то преобразование будет эквивалентно перестановке значений спинов между ядрами. Соответственно различные спиновые множители будут преобразовываться друг через друга, осуществляя, таким образом, некоторое (вообще говоря, приводимое) представление группы симметрии молекулы. Разлагая его на неприводимые части, мы тем самым найдем возможные типы симметрии спиновой волновой функции.

Для характеров $\chi_{\text{сп}}(G)$ представления, осуществляемого спиновыми множителями, легко написать общую формулу. Для этого достаточно заметить, что при преобразовании не меняются только те спиновые множители, в которых меняющиеся местами ядра имеют одинаковые σ_a; в противном случае один спиновый множитель переходит в другой и ничего не дает для характера. Имея в виду, что σ_a пробегает $2i_a+1$ значений, находим, что

$$\chi_{\text{сп}}(G) = \prod(2i_a+1), \tag{105.1}$$

где произведение берется по группам атомов, меняющихся друг с другом местами при данном преобразовании G (по одному множителю в произведении от каждой группы).

Нас, однако, интересует не столько симметрия спиновой функции, сколько симметрия координатной волновой функции (речь идет о симметрии по отношению к перестановкам координат ядер при неизменных координатах электронов). Но эти симметрии непосредственно связаны друг с другом тем, что полная волновая функция должна оставаться неизменной или менять знак при перестановке каждой пары ядер, подчиняющихся соответственно статистике Бозе или Ферми (другими словами, должна умножаться $(-1)^{2i}$, где i — спин переставляемых ядер). Вводя соответствующий множитель в характеры (105.1), мы получим систему характеров $\chi(G)$ представления, содержащего в себе все неприводимые представления, по которым преобразуются координатные волновые функции:

$$\chi(G) = \prod(2i_a+1)(-1)^{2i_a(n_a-1)} \tag{105.2}$$

(n_a — число ядер в каждой группе ядер, меняющихся друг с другом местами при данном преобразовании). Разлагая это представление на неприводимые части, мы получим возможные типы симметрии координатных волновых функций молекулы вместе с кратностями вырождения соответствующих уровней энергии (здесь и ниже речь идет о вырождении по отношению к различным спиновым состояниям системы ядер)[1].

Каждый тип симметрии состояний связан с определенными значениями суммарных спинов групп эквивалентных ядер в молекуле (т. е. групп ядер, меняющихся друг с другом местами при каких-либо преобразованиях симметрии молекулы). Связь эта не взаимно однозначна: каждый тип симметрии состояний может осуществляться, вообще говоря, с различными значениями спинов групп эквивалентных ядер. Установление этой связи в каждом конкретном случае тоже возможно с помощью методов теории групп.

Рассмотрим в качестве примера молекулу типа асимметричного волчка — молекулу этилена $^{12}C_2{}^1H_4$ (рис. 43 *ж*, группа симметрии $\boldsymbol{D}_{2h}$). Верхний индекс у химического символа указывает, к какому изотопу относится ядро; такое указание необходимо, поскольку ядра различных изотопов могут обладать различным спином. В данном случае спин ядра ^1H равен половине, а ядро ^{12}C не имеет спина. Поэтому надо рассматривать только атомы водорода.

Выберем систему координат, как указано на рис. 43 *ж* (ось z перпендикулярна к плоскости молекулы, ось x направлена по ее оси). Отражение в плоскости $\sigma(xy)$ оставляет все атомы на местах, а остальные отражения и повороты меняют атомы водорода попарно местами. По формуле (105.2) получаем следующие характеры представления:

E	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
16	16	4	4	4	4	4	4

Разлагая это представление на неприводимые части, найдем, что в нем содержатся следующие неприводимые представления группы $\boldsymbol{D}_{2h}$: $7A_g$, $3B_{1g}$, $3B_{2u}$, $3B_{3u}$. Цифра указывает на кратность, с которой данное неприводимое представление входит в приводимое; эти числа и являются ядерными статистическими весами уровней соответствующей симметрии[2].

[1] О кратности вырождения уровня в этой связи часто говорят, как о его ядерном статистическом весе (ср. примеч. на с. 407).

[2] Установление связи симметрии состояний со значениями суммарного спина четырех ядер H в молекуле этилена — см. задачу 1.

Полученная классификация состояний молекулы этилена относится к симметрии полной (координатной) волновой функции, содержащей электронную, колебательную и вращательную части. Обычно, однако, представляет интерес подходить к этим результатам с другой точки зрения. Именно, зная возможные симметрии полной волновой функции, можно непосредственно найти, какие вращательные уровни возможны (и с какими статистическими весами) при том или другом заданном электронном и колебательном состоянии.

Рассмотрим, например, вращательную структуру низшего колебательного уровня (колебания не возбуждены) нормального электронного терма, предполагая электронную волновую функцию нормального состояния полностью симметричной (что имеет место практически для всех многоатомных молекул). Тогда симметрия полной волновой функции по отношению к поворотам вокруг осей симметрии совпадает с симметрией вращательной волновой функции. Сопоставляя с полученными выше результатами, мы приходим, следовательно, к выводу, что у молекулы этилена вращательные уровни типов A и B_1 (см. § 103) положительны и имеют статистические веса 7 и 3, а уровни типов B_2 и B_3 отрицательны и имеют статистический вес 3.

Как и у двухатомных молекул (см. конец § 86), ввиду чрезвычайной слабости взаимодействия ядерных спинов с электронами, переходы между состояниями молекулы этилена с различной ядерной симметрией практически не имеют места. Поэтому молекулы, находящиеся в этих состояниях, ведут себя как различные модификации вещества, так что этилен $^{12}C_2{}^1H_4$, имеет четыре модификации с ядерными статистическими весами 7, 3, 3, 3. В этом заключении существенно, что состояния с различной симметрией относятся к различным уровням энергии (интервалы между которыми велики по сравнению с энергией взаимодействия ядерных спинов). Оно несправедливо поэтому для таких молекул, у которых существуют состояния различной ядерной симметрии, относящиеся к одному и тому же вырожденному уровню энергии.

Рассмотрим молекулу аммиака $^{14}N^1H_3$ типа симметричного волчка (рис. 41, группа симметрии $\boldsymbol{C}_{3v}$). Спин ядра ^{14}N равен 1, спин ^1H — половине. С помощью формулы (105.2) находим характеры интересующего нас представления группы $\boldsymbol{C}_{3v}$:

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
24	6	-12.

Оно содержит следующие неприводимые представления группы

$\boldsymbol{C}_{3v}$: $12A_2$, $6E$. Таким образом, возможны уровни двух типов; их ядерные статистические веса равны 12 и 6 [1]).

Вращательные уровни симметричного волчка классифицируются (при данном J) по значениям квантового числа k. Рассмотрим, как и в предыдущем примере, вращательную структуру нормального электронного и колебательного состояний молекулы NH_3 (т. е. предполагаем электронную и колебательную волновые функции полностью симметричными). При определении симметрии вращательной волновой функции надо иметь в виду, что имеет смысл говорить о ее поведении лишь по отношению к поворотам вокруг осей. Поэтому плоскости симметрии заменяем перпендикулярными им осями симметрии второго порядка (отражение в плоскости эквивалентно повороту вокруг такой оси вместе с последующей инверсией). В данном случае, следовательно, надо рассматривать вместо $\boldsymbol{C}_{3v}$ изоморфную с ней точечную группу $\boldsymbol{D}_3$.

Вращательные волновые функции с $k = \pm|k|$ при повороте C_3 вокруг вертикальной оси третьего порядка умножаются на $e^{\pm 2\pi i|k|/3}$, а при повороте U_2 вокруг горизонтальной оси второго порядка переходят друг в друга, осуществляя таким образом двумерное представление группы $\boldsymbol{D}_3$. При $|k|$, не кратном трем, это представление неприводимо — представление E. Представление группы $\boldsymbol{C}_{3v}$, соответствующее полной волновой функции, получится умножением характера $\chi(U_2)$ на $+1$ или -1, смотря по тому, является ли терм положительным или отрицательным. Но поскольку в представлении E имеем $\chi(U_2) = 0$, то в обоих случаях мы получаем снова то же представление E (на этот раз уже как представление группы $\boldsymbol{C}_{3v}$, а не $\boldsymbol{D}_3$). Имея в виду полученные выше результаты, заключаем, таким образом, что при $|k|$, не кратном трем, возможны как положительные, так и отрицательные уровни с ядерными статистическими весами, равными 6 (уровни с симметрией полной координатной волновой функции типа E). При $|k|$, кратном трем (но отличном от нуля), вращательные функции осуществляют представление (группы $\boldsymbol{D}_3$) с характерами

E	$2C_3$	$3U_2$
2	2	0

[1]) Термам симметрии A_2 соответствует суммарный спин ядер водорода, равный 3/2, а термам E — спин 1/2.

Отметим, что наличие среди неприводимых представлений двумерного представления E не означает дополнительного вырождения уровней энергии молекулы. Это — проявление перестановочного вырождения, о котором говорилось в § 63.

Это представление приводимо и разбивается на представления A_1, A_2. Для того чтобы полная волновая функция относилась к представлению A_2 группы $\boldsymbol{C}_{3v}$, вращательный уровень A_1 должен быть отрицательным, а A_2 — положительным. Таким образом, при отличном от нуля кратном трем $|k|$ возможны как положительные, так и отрицательные уровни с ядерными статистическими весами, равными 12 (уровни типа A_2).

Проекции момента $k = 0$ соответствует всего одна вращательная функция, осуществляющая представление с характерами [1])

E	$2C_3$	$3U_2$
1	1	$(-1)^J$

Для того чтобы полная волновая функция имела симметрию A_2, ее поведение по отношению к инверсии должно, следовательно, определяться множителем $-(-1)^J$. Таким образом, при $k = 0$ уровни с четным (нечетным) J могут быть только отрицательными (положительными); статистический вес в обоих случаях равен 12 (уровни типа A_2).

Суммируя эти результаты, получаем следующую таблицу возможных состояний при различных значениях квантового числа k для нормального электронного и колебательного терма молекулы $^{14}N^1H_3$ (+ и − обозначают положительные и отрицательные состояния):

	(+)	(−)
$\|k\|$ не кратно трем	$6E$	$6E$
$\|k\|$ кратно трем	$12A_2$	$12A_2$
$k = 0$, J четно	—	$12A_2$
$k = 0$, J нечетно	$12A_2$	—

При заданных J и k уровни энергии молекулы NH_3 оказываются, вообще говоря, вырожденными (см. также таблицу для ND_3 в задаче 3). Это вырождение частично снимается в силу своеобразного эффекта, связанного с уплощенной формой молекулы аммиака и небольшой массой атомов водорода. Путем сравнительно небольшого вертикального перемещения атомов в этой молекуле может осуществиться переход между двумя конфигурациями, получающимися друг из друга зеркальным отражением в плоскости, параллельной основанию пирамиды (рис. 44). Эти переходы приводят к расщеплению уровней,

[1]) При повороте на угол π собственная функция момента с величиной J и равной нулю проекцией умножается на $(-1)^J$.

причем разделяются положительные и отрицательные уровни (эффект, аналогичный одномерному случаю, рассмотренному в задаче 3 § 50). Величина расщепления пропорциональна вероятности прохождения атомов через «потенциальный барьер», разделяющий обе конфигурации молекулы. Хотя в молекуле аммиака, благодаря указанным выше ее свойствам, эта вероятность сравнительно велика, но все же величина расщепления мала ($1 \cdot 10^{-4}$эВ). Пример молекулы типа шарового волчка разобран в задаче 5 к этому параграфу.

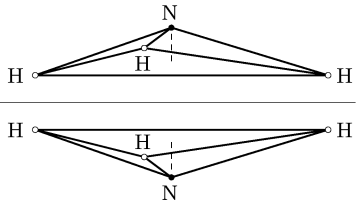


Рис. 44

З а д а ч и

1. Установить связь между симметрией состояний молекулы $^{12}C_2{}^1H_4$ и суммарным спином ядер водорода в ней.

Р е ш е н и е[1]). Суммарный спин четырех ядер ^1H может иметь значения $I = 2, 1, 0$, а его проекция M_I пробегает значения от 2 до -2. Рассмотрим представления, осуществляемые спиновыми множителями, относящимися к каждому отдельному значению M_I, начиная с максимального.

Значению $M_I = 2$ соответствует всего один спиновый множитель, в котором все ядра имеют проекцию спина $+1/2$. Значению $M_I = 1$ отвечают 4 различных спиновых множителя, отличающиеся друг от друга тем, какому из четырех ядер приписана проекция спина $-1/2$. Наконец, значение $M_I = 0$ осуществляется шестью спиновыми множителями, в зависимости от того, какой паре ядер приписаны проекции спина $-1/2$. Характеры соответствующих трех представлений таковы:

	E	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
$M_I = 2$	1	1	1	1	1	1	1	1
$M_I = 1$	4	4	0	0	0	0	0	0
$M_I = 0$	6	6	2	2	2	2	2	2

Первое из этих представлений есть единичное представление A_g; поскольку значение $M_I = 2$ может осуществляться только при $I = 2$, то отсюда следует, что спину $I = 2$ отвечает состояние с симметрией A_g.

Значение $M_I = 1$ может осуществляться как при $I = 1$, так и при $I = 2$. Вычтя соответственно этому из второго представления первое и разлагая результат на неприводимые части, найдем, что спину $I = 1$ соответствуют состояния B_{1g}, B_{2u}, B_{3u}.

Наконец, значение $M_1 = 0$ может осуществляться во всех случаях, когда возможно $M_I = 1$ и, кроме того, при $I = 0$. Вычитая соответственно этому из третьего представления второе, найдем два состояния A_g, соответствующие спину $I = 0$.

2. Определить типы симметрии полных (координатных) волновых функций и статистические веса соответствующих уровней для молекул

[1]) Метод решения подобных задач, основанный на теории групп перестановок см. в указанной на с. 291 книге *И. Г. Каплана*, гл. VI, § 2.

$^{12}C_2{}^2H_4$, $^{13}C_2{}^1H_4$, $^{14}N_2{}^{16}O_4$ (все молекулы имеют одинаковую форму); спины $i(^2H) = 1$, $i(^{13}C) = 1/2$, $i(^{14}N) = 1$).

Р е ш е н и е. Тем же способом, который был применен в тексте к молекуле $^{12}C_2{}^1H_4$, найдем следующие состояния (оси координат выбраны так же, как и в тексте):

Молекула	(+)		(−)	
$^{12}C_2{}^1H_4$	$27A_g$,	$18B_{1g}$	$18B_{2u}$,	$18B_{3u}$
$^{13}C_2{}^1H_4$	$16A_g$,	$12B_{1g}$	$12B_{2u}$,	$24B_{2u}$
$^{14}N_2{}^{16}O_4$	$6A_g$,		$3B_{3u}$	

3. То же для молекулы $^{14}N^2H_3$

Р е ш е н и е. Подобно тому как это было сделано в тексте для молекулы $^{14}N^1H_3$ находим состояния: $30A_1$, $3A_2$, $24E$. Для нормального электронного и колебательного терма при различных значениях квантового числа k возможны следующие состояния:

	(+)	(−)
$\|k\|$ не кратно трем	$24E$	$24E$
$\|k\|$ кратно трем	$30A_1, 3A_2$	$30A_1, 3A_2$
$k = 0$ { J четно	$30A_1$	$3A_2$
$k = 0$ { J нечетно	$3A_2$	$30A_1$

4. То же для молекулы $^{12}C_2{}^1H_6$ (см. рис. 43 *е*, симметрия $\boldsymbol{D}_{3d}$).

Р е ш е н и е. Возможны состояния следующих типов: $7A_{1g}$, $1A_{1u}$, $3A_{2g}$, $13A_{2u}$, $9E_g$, $11E_u$.

Для нормального электронного и колебательного терма получаются следующие состояния:

	(+)	(−)
$\|k\|$ не кратно трем	$9E_g$	$11E_u$
$\|k\|$ кратно трем	$7A_{1g}, 3A_{2g}$	$1A_{1u}, 13A_{2u}$
$k = 0$ { J четно	$7A_{1g}$	$1A_{1u}$
$k = 0$ { J нечетно	$3A_{2g}$	$13A_{2u}$

5. То же для молекулы метана $^{12}C^1H_4$ (атомы H в вершинах, атом C — в центре тетраэдра).

Р е ш е н и е. Молекула относится к типу шарового волчка и имеет симметрию $\boldsymbol{T}_d$. Следуя тому же методу, найдем, что возможны состояния типов: $5A_2$, $1E$, $3F_1$ (им соответствует полный спин молекулы, равный соответственно 2, 0, 1). Вращательные состояния шарового волчка классифицируются по значениям J полного момента. $(2J + 1)$ вращательных функций, относящихся к данному значению J, осуществляют $(2J + 1)$-мерное представление группы $\boldsymbol{O}$, изоморфной группе $\boldsymbol{T}_d$, из которой она получается

заменой всех плоскостей симметрии перпендикулярными им осями второго порядка. Характеры этого представления определяются по формуле (98.3). Так, например, для $J = 3$ получаем представление с характерами

$$\begin{array}{ccccc} E & 8C_3 & 6C_2 & 6C_4 & 3C_4^2 \\ \hline 7 & 1 & -1 & -1 & -1 \end{array}.$$

В нем содержатся следующие неприводимые представления группы $\boldsymbol{O}$: A_2, F_1, F_2. Рассматривая снова вращательную структуру нормального электронного и колебательного терма, имеем отсюда, что при $J = 3$ состояния с симметрией A_2 полной волновой функции могут быть только положительными, а уровни состояния F_1 — как положительными, так и отрицательными. Для нескольких первых значений J получаются таким же образом следующие состояния (пишем их вместе с их ядерными статистическими весами):

	(+)	(−)
$J = 0$	–	$5A_2$
$J = 1$	$3F_1$	–
$J = 2$	$1E$	$1E, 3F_1$
$J = 3$	$5A_2, 3F_1$	$3F_1$
$J = 4$	$1E, 3F_1$	$5A_2, 1E, 3F_1$

ГЛАВА XIV

СЛОЖЕНИЕ МОМЕНТОВ

§ 106. 3j-символы

Полученное в § 31 правило сложения моментов определяет возможные значения полного момента системы, состоящей из двух частиц (или более сложных частей), обладающих моментами j_1 и j_2 [1]). Это правило в действительности тесно связано со свойствами волновых функций по отношению к пространственным вращениям и непосредственно следует из свойств спиноров.

Волновые функции частиц с моментами j_1 и j_2 представляют собой симметричные спиноры рангов $2j_1$ и $2j_2$, а волновая функция системы дается их произведением

$$\psi^{(1)}\overbrace{\lambda\mu\ldots}^{2j_1}\psi^{(2)}\overbrace{\rho\sigma\ldots}^{2j_2}. \tag{106.1}$$

Симметризуя это произведение по всем индексам, получим симметричный спинор ранга $2(j_1 + j_2)$, отвечающий состоянию с полным моментом $j_1 + j_2$. Далее, упростим произведение (106.1) по одной паре индексов, из которых один должен принадлежать $\psi^{(1)}$, а другой — $\psi^{(2)}$ (в противном случае получится нуль); при этом, в силу симметрии каждого из спиноров $\psi^{(1)}$ и $\psi^{(2)}$, безразлично, какие именно индексы берутся из $\lambda, \mu, \ldots$, и $\rho, \sigma, \ldots$ После симметризации получим симметричный спинор ранга $2(j_1 + j_2 - 1)$, отвечающий состоянию с моментом $j_1 + j_2 - 1$ [2]).

---

[1]) Строго говоря, мы везде будем иметь в виду, не оговаривая этого каждый раз особо, систему, состоящую из частей, взаимодействие которых настолько слабо, что в первом приближении их моменты можно считать сохраняющимися. Все излагаемые ниже результаты относятся, конечно, не только к сложению полных моментов двух частиц (или систем), но и к сложению орбитального момента и спина одной и той же системы в предположении достаточной слабости спин-орбитальной связи.

[2]) Во избежание недоразумений полезно сделать следующее замечание. Волновая функция системы из двух частиц есть всегда спинор ранга $2(j_1 + j_2)$, вообще говоря, отличного от $2j$, где j — полный момент системы. Такой спинор, однако, может быть эквивалентен спинору более низкого ранга. Так, волновая функция системы двух частиц с моментами $j_1 = j_2 = 1/2$ есть спинор второго ранга; но если полный момент $j = 0$, то этот спинор антисимметричен и потому сводится к скаляру. Вообще полным моментом j определяется симметрия спинорной волновой функции системы: она симметрична по $2j$ индексам и антисимметрична по остальным индексам.

Продолжая этот процесс, мы найдем в соответствии с известным уже нам правилом, что j пробегает значения от $j_1 + j_2$ до $|j_1 - j_2|$, причем каждое по одному разу.

С математической точки зрения, речь идет здесь о разложении прямого произведения $D^{(j_1)} \times D^{(j_2)}$ двух неприводимых представлений группы вращений (с размерностями $2j_1 + 1$ и $2j_2 + 1$) на неприводимые части. В этих терминах правило сложения моментов записывается в виде разбиения

$$D^{(j_1)} \times D^{(j_2)} = D^{(j_1+j_2)} + D^{(j_1+j_2-1)} + \ldots + D^{(|j_1-j_2|)}.$$

Для полного решения задачи о сложении моментов мы должны еще рассмотреть вопрос о составлении волновой функции системы с заданным значением полного момента по волновым функциям составляющих ее двух частиц.

Начнем с наиболее простого случая сложения двух моментов в равный нулю суммарный момент. При этом, очевидно, должно быть $j_1 = j_2$, а проекции моментов $m_1 = -m_2$. Пусть ψ_{jm} — нормированные волновые функции состояний одной частицы с моментом j и его проекцией m (в неспинорном представлении). Искомая волновая функция системы ψ_0 представляет собой сумму произведений волновых функций обеих частиц с противоположными значениями m:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \sum_{m=-j}^{j} (-1)^{j-m} \psi^{(1)}_{jm} \psi^{(2)}_{j,-m} \tag{106.2}$$

(j — общее значение j_1 и j_2). Множитель перед суммой есть результат нормировки. Что касается коэффициентов в сумме, то все они должны быть одинаковы по своей абсолютной величине — уже в силу того, что все значения проекций m моментов частиц равновероятны. Порядок же чередования знаков в (106.2) легко найти с помощью спинорного представления волновых функций. В спинорных обозначениях сумма в (106.2) представляет собой скаляр (полный момент системы равен нулю!)

$$\psi^{(1)\lambda\mu\ldots} \psi^{(2)}_{\lambda\mu\ldots}, \tag{106.3}$$

составленный из двух спиноров ранга $2j$. Заметив это, мы найдем знаки в (106.2) непосредственно из формулы (57.3).

Следует, однако, иметь в виду, что однозначными являются, вообще говоря, лишь относительные знаки членов суммы (106.2), общий же знак может оказаться зависящим от

«порядка сложения» моментов. Действительно, если опустить все спинорные индексы (среди которых $j+m$ единиц и $j-m$ двоек) у $\psi^{(1)}$ и поднять у $\psi^{(2)}$, то скаляр (106.3) умножится на $(-1)^{2j}$, т. е. при полуцелом j изменит знак.

Далее, рассмотрим систему с равным нулю полным моментом, составленную из трех частиц с моментами j_1, j_2, j_3 и их проекциями m_1, m_2, m_3. Условие равенства полного момента нулю подразумевает, что $m_1+m_2+m_3=0$, а j_1, j_2, j_3 имеют такие значения, что каждое из них может получиться в результате векторного сложения двух других, т. е. геометрически j_1, j_2, j_3 должны быть сторонами замкнутого треугольника; другими словами, каждое из них не меньше разности и не больше суммы двух других:

$$|j_1-j_2|\leqslant j_3\leqslant j_1+j_2 \quad \text{и т. д.}$$

Очевидно, что алгебраическая сумма $j_1+j_2+j_3$ является при этом целым числом.

Волновая функция рассматриваемой системы имеет вид суммы

$$\psi_0=\sum_{m_1m_2m_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3\\ m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix}\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2}\psi^{(3)}_{j_3m_3}, \tag{106.4}$$

взятой по значениям каждого из m_j в пределах от $-j_1$ до j_1. Коэффициенты в этой формуле называют $3j$-*символами Вагнера*. По определению, они отличны от нуля только при условии

$$m_1+m_2+m_3=0.$$

При перестановке индексов 1, 2, 3 волновая функция (106.4) может измениться лишь на несущественный фазовый множитель. Фактически $3j$-символы могут быть определены как чисто вещественные (см. ниже) и тогда неоднозначность ψ_0 может заключаться лишь в неопределенности ее общего знака (как это имеет место и для функции (106.2)). Это значит, что перестановка колонок $3j$-символа может либо оставлять его неизменным, либо менять его знак.

Наиболее симметричный способ определения коэффициентов в сумме (106.4), которым и принято определять $3j$-символы, заключается в следующем. В спинорных обозначениях ψ_0 представляет собой скаляр, составленный как произведение трех спиноров $\psi^{(1)\lambda\mu\ldots}$, $\psi^{(2)\lambda\mu\ldots}$, $\psi^{(3)\lambda\mu\ldots}$, упрощенное по всем парам индексов, каждая из которых относится к двум различным спинорам. Условимся, что в каждой паре, относящейся к частицам 1 и 2, спинорный индекс будет писаться сверху у $\psi^{(1)}$ и снизу у $\psi^{(2)}$; в паре, относящейся к частицам 2 и 3, — сверху у $\psi^{(2)}$ и снизу

у $\psi^{(3)}$; в паре, относящейся к частицам 3 и 1, — сверху у $\psi^{(3)}$ и снизу у $\psi^{(1)}$ (легко подсчитать, что всего имеется соответственно $j_1+j_2-j_3$, $j_2+j_3-j_1$ и $j_1+j_3-j_2$ пар каждого из этих «сортов»). Этим правилом знак ψ_0 устанавливается однозначно.

Очевидно, что при таком определении циклическая перестановка индексов 1, 2, 3 оставляет ψ_0 неизменной. Это значит, что $3j$-символ не меняется при циклической перестановке его столбцов. Перестановка же двух (любых) индексов приведет, как легко сообразить, к необходимости поднять нижние и опустить верхние индексы во всех $j_1+j_2+j_3$ парах. Это значит, что ψ_0 умножится на $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$; другими словами, $3j$-символы обладают свойством

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad \text{и т. д.,} \tag{106.5}$$

т. е. меняют знак при перестановке двух колонок, если $j_1+j_2+j_3$ — нечетное число.

Наконец, легко видеть, что

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \tag{106.6}$$

Действительно, изменение знака z-компонент всех моментов может рассматриваться как результат поворота на угол π вокруг оси y. Но такое преобразование эквивалентно поднятию всех нижних и опусканию всех верхних спинорных индексов (см. (58.5)).

От выражения (106.4) можно перейти к важной формуле, определяющей волновую функцию ψ_{jm} системы, состоящей из двух частиц и обладающей заданными значениями j и m. Для этого будем рассматривать совокупность частиц 1 и 2 как одну систему. Поскольку момент $\mathbf{j}$ этой системы вместе с моментом $\mathbf{j}_3$ частицы 3 складывается в равный нулю суммарный момент, должно быть $j=j_3$, $m=-m_3$. Согласно (106.2) можно тогда написать

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \sum_m (-1)^{j-m} \psi_{jm} \psi^{(3)}_{j,-m}. \tag{106.7}$$

Эту формулу надо сравнить с выражением (106.4) (в котором пишем j, $-m$ вместо j_3, m_3). При этом, однако, надо предварительно учесть, что правило составления суммы в (106.7) согласно (106.3) не соответствует правилу составления суммы (106.4): для приведения (106.7) к (106.4) надо, как легко сообразить, переставить верхние и нижние индексы в парах, соответствующих

частицам 1 и 3; это приводит к появлению дополнительного множителя $(-1)^{j_1-j_2+j_3}$. В результате получим [1])

$$\psi_{jm} = (-1)^{j_1-j_2+m}\sqrt{2j+1}\sum_{m_1,m_2}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2}, \tag{106.8}$$

где суммирование по m_1 и m_2 производится с учетом условия $m_1+m_2=m$.

Формула (106.8) дает искомое разложение волновой функции системы по волновым функциям обеих частиц, обладающих определенными моментами j_1 и j_2. Ее можно записать в виде

$$\psi_{jm} = \sum_{m_1m_2}\langle m_1m_2|jm\rangle\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2}, \quad m_2 = m-m_1. \tag{106.9}$$

Коэффициенты

$$\langle m_1m_2|jm\rangle = (-1)^{j_1-j_2+m}\sqrt{2j+1}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \tag{106.10}$$

составляют матрицу преобразования от полной ортонормированной системы $(2j_1+1)(2j_2+1)$ волновых функций состояний $|m_1m_2\rangle$ к такой же системе волновых функций состояний $|jm\rangle$ (при заданных значениях j_1, j_2). Их называют *коэффициентами векторного сложения* или *коэффициентами Клебша–Гордана*. Обозначение символом $\langle m_1m_2|jm\rangle$ соответствует общему способу обозначений коэффициентов разложения одной системы функций по другой согласно (11.18). Для упрощения записи мы опустили в этом символе совпадающие в обеих системах функций квантовые числа j_1, j_2; при необходимости эти числа включаются в обозначение: $\langle j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm\rangle$ [2]).

Матрица преобразования (106.9) унитарна (см. § 12). Поэтому коэффициенты обратного преобразования

$$\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2} = \sum_{j=|j_2-j_1|}^{j_1+j_2}\langle j, m_1+m_2|m_1m_2\rangle\psi_{j,m_1+m_2} \tag{106.11}$$

комплексно сопряжены с коэффициентами преобразования (106.9). Мы увидим ниже, что эти коэффициенты вещественны;

[1]) При обращении времени волновые функции заменяются, согласно (60.2):

$$\psi_{jm} \to (-1)^{j-m}\psi_{j,-m}.$$

Легко проверить, что при таком преобразовании функций $\psi_{j_1m_1}$, $\psi_{j_2m_2}$ в правой части (106.8) таким же образом преобразуется и функция ψ_{jm} в левой части.

[2]) В литературе используется также обозначение $C^{jm}_{m_1m_2}$ или $C^{jm}_{j_1m_1j_2m_2}$ для коэффициентов Клебша–Гордана.

поэтому просто

$$\langle m_1 m_2 | jm \rangle = \langle jm | m_1 m_2 \rangle.$$

Согласно общим правилам квантовой механики квадраты коэффициентов разложения (106.11) определяют вероятности системе иметь те или иные значения j, m (при заданных j_1, m_1 и j_2, m_2).

Унитарность преобразования (106.9) означает, что его коэффициенты удовлетворяют определенным условиям ортогональности. Согласно формулам (12.5), (12.6) имеем

$$\sum_{m_1 m_2} \langle m_1 m_2 | jm \rangle \langle m_1 m_2 | j'm' \rangle =$$

$$= (2j+1) \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m_2 & -m' \end{pmatrix} = \delta_{jj'} \delta_{mm'}, \quad (106.12)$$

$$\sum_j \langle m_1 m_2 | jm \rangle \langle m_1' m_2' | jm \rangle =$$

$$= \sum_j (2j+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1' & m_2' & -m \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}. \quad (106.13)$$

Явное общее выражение $3j$-символов довольно громоздко. Оно может быть представлено в виде [1])

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \left[\frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_1-j_2+j_3)!(-j_1+j_2+j_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!} \right]^{1/2} \times$$

$$\times [(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j_3+m_3)!(j_3-m_3)!]^{1/2} \times$$

$$\times \sum_z \{ [(-1)^{z+j_1-j_2-m_3}] [z!(j_1+j_2-j_3-z)!(j_1-m_1-z)! \times$$

$$\times (j_2+m_2-z)!(j_3-j_2+m_1+z)!(j_3-j_1-m_2+z)!]^{-1} \}. \quad (106.14)$$

Суммирование производится по всем целым числам z; однако, поскольку факториал отрицательного числа равен ∞, число

[1]) Коэффициенты разложения (106.9) были впервые вычислены *Вигнером* (1931). Свойства же симметрии этих коэффициентов и симметричное выражение (106.14) для них найдены *Рака* (*G. Racah*, 1942). Наиболее прямым путем вычисления является, вероятно, прямой переход от спинорного представления ψ_0 (надлежащим образом нормированного) к представлению в виде суммы (106.4) с помощью формулы соответствия (57.6) (заметим, что вещественность коэффициента в этой формуле автоматически приводит к вещественности $3j$-символов). Другой вывод дан в книге *Эдмондса* (см. примеч. на с. 272). Из этой же книги взята приведенная ниже таблица $3j$-символов.

членов в сумме фактически конечно. Коэффициент перед суммой явно симметричен по индексам 1, 2, 3; симметрия же суммы выявляется после соответствующего переобозначения переменной суммирования z.

Помимо свойств симметрии (106.5), (106.6), следующих простым образом из определения $3j$-символов, последние обладают еще и другими свойствами симметрии, вывод которых, однако, более сложен, и мы его здесь не приводим. Эти свойства удобно формулировать, если ввести квадратную (3×3) таблицу чисел, связанных с параметрами $3j$-символа следующим образом:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} j_2+j_3-j_1 & j_3+j_1-j_2 & j_1+j_2-j_3 \\ j_1-m_1 & j_2-m_2 & j_3-m_3 \\ j_1+m_1 & j_2+m_2 & j_3+m_3 \end{bmatrix} \tag{106.15}$$

(сумма чисел в каждой строке и каждом столбце этой таблицы равна $j_1+j_2+j_3$). Тогда: 1) перестановка любых двух столбцов таблицы умножает $3j$-символ на $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ (это свойство совпадает с (106.5)); 2) то же справедливо для перестановки любых двух строк (в отношении двух нижних строк это свойство совпадает с (106.6)); 3) $3j$-символ не меняется при замене строк таблицы ее столбцами[1]).

Выпишем ряд более простых формул для некоторых частных случаев. Значение

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m}\frac{1}{\sqrt{2j+1}} \tag{106.16}$$

соответствует формуле (106.2). Формулы

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_1+j_2 \\ m_1 & m_2 & -m_1-m_2 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2+m_1+m_2}\times$$
$$\times\left[\frac{(2j_1)!(2j_2)!(j_1+j_2+m_1+m_2)!(j_1+j_2-m_1-m_2)!}{(2j_1+2j_2+1)!(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}\right]^{1/2},$$
$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_1 & -j_1-m_3 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{-j_1+j_2+m_3}\times \tag{106.17}$$
$$\times\left[\frac{(2j_1)!(-j_1+j_2+j_3)!(j_1+j_2+m_3)!(j_3-m_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!(j_1-j_2+j_3)!(j_1+j_2-j_3)!(-j_1+j_2-m_3)!(j_3+m_3)!}\right]^{1/2}$$

[1]) См. *T. Regge*// Nuovo Cimento. 1958. V. 10. P. 544; 1959. V. 11. P. 116. Более глубокие математические аспекты свойства симметрии (106.15) (как и указанного ниже свойства (108.3) $6j$-символов) см. в обзорной статье *Я. А. Смородинского* и *Л. А. Шелепина*// УФН. 1972. Т. 106. С. 3.

получаются непосредственно из (106.14). Вывод же формулы

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^p \left[\frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_1-j_2+j_3)!(-j_1+j_2+j_3)!}{(2p+1)!} \right]^{1/2} \times \\ \times \frac{p!}{(p-j_1)!(p-j_2)!(p-j_3)!}, \quad (106.18)$$

где

$$2p = j_1 + j_2 + j_3$$

есть четное число, требует ряда дополнительных вычислений [1]) (при нечетном $2p$ этот $3j$-символ равен нулю в силу свойства симметрии (106.6)).

В табл. 9 приведены, для справок, значения $3j$-символов для $j_3 = 1/2,\ 1,\ 3/2,\ 2$. Для каждого j_3 указано минимальное число $3j$-символов, из которых с помощью соотношений (106.5), (106.6) можно получить остальные.

Таблица 9

Формулы $3j$-символов

$$\begin{pmatrix} j+1/2 & j & 1/2 \\ m & -m-1/2 & 1/2 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m-1/2} \left[\frac{j-m-1/2}{(2j+1)(2j+2)} \right]^{1/2}$$

$$(-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j_1 & j & 1 \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix}$$

j_1	$m_3 = 0$
j	$\dfrac{2m}{[2j(2j+1)(2j+2)]^{1/2}}$
$j+1$	$-\left[\dfrac{2(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
j_1	$m_3 = 1$
j	$\left[\dfrac{2(j-m)(j+m+1)}{2j(2j+1)(2j+2)}\right]^{1/2}$
$j+1$	$-\left[\dfrac{(j-m)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$

$$(-1)^{j-m+1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j & 3/2 \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix}$$

j_1	$m_3 = 1/2$

[1]) См. указанную выше книгу *Эдмондса*.

Таблица 9 (*продолжение*)

$j+\frac{1}{2}$	$-(j+3m+3/2)\left[\dfrac{j-m+1/2}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+\frac{3}{2}$	$\left[\dfrac{3(j-m+1/2)(j-m+3/2)(j+m+3/2)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$
j_1	$m_3=3/2$
$j+\frac{1}{2}$	$-\left[\dfrac{3(j-m-1/2)(j-m+1/2)(j+m+3/2)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+\frac{3}{2}$	$\left[\dfrac{(j-m-1/2)(j-m+1/2)(j-m+3/2)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$
	$(-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j_1 & j & 2 \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix}$
j_1	$m_3=0$
j	$\dfrac{2[3m^2-j(j+1)]}{[(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)]^{1/2}}$
$j+1$	$-2m\left[\dfrac{6(j+m+1)(j-m+1)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$
$j+2$	$\left[\dfrac{6(j+m+2)(j+m+1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)}\right]^{1/2}$
j_1	$m_3=1$
j	$(1+2m)\left[\dfrac{6(j+m+1)(j-m)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+1$	$-2(j+2m+2)\left[\dfrac{(j-m+1)(j-m)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$
$j+2$	$2\left[\dfrac{(j+m+2)(j-m+2)(j-m+1)(j-m)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)}\right]^{1/2}$
j_1	$m_3=2$
j	$\left[\dfrac{6(j-m-1)(j-m)(j+m+1)(j+m+2)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}\right]^{1/2}$
$j+1$	$-2\left[\dfrac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j+m+2)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)}\right]^{1/2}$
$j+2$	$\left[\dfrac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)}\right]^{1/2}$

З а д а ч а

Определить угловую зависимость волновых функций частицы со спином $1/2$ в состояниях с заданными значениями орбитального момента l, полного момента j и его проекции m.

Р е ш е н и е. Задача решается общей формулой (106.8), в которой надо под $\psi^{(1)}$ понимать собственные функции орбитального момента (т. е. сферические функции Y_{lm_l}), а под $\psi^{(2)}$ — спиновую волновую функцию $\chi(\sigma)$ (где $\sigma = \pm 1/2$):

$$\psi_{jm} = (-1)^{l+m-1/2}\sqrt{2j+1}\sum_{\sigma}\begin{pmatrix} l & 1/2 & j \\ m-\sigma & \sigma & -m \end{pmatrix} Y_{l,m-\sigma}\chi(\sigma).$$

Подставив значения $3j$-символов, получим

$$\psi_{l+1/2,m} = \sqrt{\frac{j+m}{2j}}\chi\left(\frac{1}{2}\right)Y_{l,m-1/2} + \sqrt{\frac{j-m}{2j}}\chi\left(-\frac{1}{2}\right)Y_{l,m+1/2},$$

$$\psi_{l-1/2,m} = -\sqrt{\frac{j-m+1}{2j+2}}\chi\left(\frac{1}{2}\right)Y_{l,m-1/2} + \sqrt{\frac{j+m+1}{2j+2}}\chi\left(-\frac{1}{2}\right)Y_{l,m+1/2}.$$

§ 107. Матричные элементы тензоров

В § 29 были получены формулы, определяющие зависимость матричных элементов векторной физической величины от значения проекции момента. Эти формулы являются в действительности частным случаем общих формул, решающих такую же задачу для неприводимого (см. с. 268) тензора любого ранга [1]).

Совокупность $2k+1$ компонент неприводимого тензора ранга k (k — целое число) по своим трансформационным свойствам эквивалентна совокупности $2k+1$ сферических функций Y_{kq} ($q = -k, \ldots, k$) (см. примеч. на с. 268). Это значит, что путем составления соответствующих линейных комбинаций компонент тензора можно получить набор величин, преобразующихся при вращениях как функции Y_{kq}. Совокупность таких величин, которые мы будем обозначать здесь через f_{kq}, назовем *сферическим тензором* ранга k.

Так, вектору соответствует значение $k = 1$, а величины f_{1q} связаны с компонентами вектора следующими формулами:

$$f_{10} = ia_z, \quad f_{1,\pm 1} = \mp(i/\sqrt{2})(a_x \pm ia_y) \tag{107.1}$$

(ср. (57.7)). Аналогичные формулы для тензора второго ранга

[1]) Разработка вопросов, рассматриваемых в § 107–109, и большинство излагаемых в них результатов принадлежат *Рака* (1942/1943).

имеют вид

$$f_{20} = -\sqrt{3/2}\, a_{zz}, \quad f_{2,\pm1} = \pm(a_{xz} \pm i a_{yz}),$$
$$f_{2,\pm2} = -(1/2)(a_{xx} - a_{yy} \pm 2i a_{xy}). \tag{107.2}$$

причем $a_{xx} + a_{yy} + a_{zz} = 0$ [1]).

Составление тензорных произведений из двух (или большего числа) сферических тензоров $f_{k_1 q_1}$, $f_{k_2 q_2}$ происходит в соответствии с правилами сложения моментов, причем k_1, k_2 играют формально роль «моментов», соответствующих этим тензорам. Таким образом, из двух сферических тензоров рангов k_1 и k_2 можно образовать сферические тензоры рангов $K = k_1 + k_2, \ldots, |k_1 - k_2|$ по формулам

$$(f_{k_1} g_{k_2})_{KQ} = \sum_{q_1 q_2} \langle q_1 q_2 | KQ \rangle f_{k_1 q_1} g_{k_2 q_2} =$$
$$= (-1)^{k_1 - k_2 + Q} \sqrt{2K+1} \sum_{q_1 q_2} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & -Q \end{pmatrix} f_{k_1 q_1} g_{k_2 q_2} \tag{107.3}$$

(ср. (106.9)). Скалярное произведение двух сферических тензоров одинакового ранга k принято, однако, определять как

$$(f_k g_k)_{00} = \sum_q (-1)^{k-q} f_{kq} g_{k,-q}, \tag{107.4}$$

что отличается от определения по формуле (107.3) с $K = Q = 0$ множителем $\sqrt{2k+1}$ (ср. (106.2)) [2]). Это определение можно представить также в виде

$$(f_k g_k)_{00} = \sum_q f_{kq} g^*_{kq},$$

если заметить, что комплексное сопряжение сферического тензора производится по правилу

$$f^*_{kq} = (-1)^{k-q} f_{k,-q}$$

(ср. (28.9) [3]).

[1]) Подразумевается, что комплексность величин f_{kq} связана только с переходом к сферическим координатам, т. е. исходные декартовы компоненты тензора вещественны.

[2]) Если $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$ — два вектора, соответствующих по формулам (107.1) сферическим тензорам f_{1q} и g_{1q}, то

$$(f_1 g_1)_{00} = \mathbf{AB}.$$

[3]) Повторим здесь замечание, сделанное выше в связи с формулой (106.8): при таком правиле комплексное сопряжение тензоров рангов k_1 и k_2 в правой части равенства (107.3) приводит к такому же сопряжению тензора ранга K в его левой части.

Представление физических величин в виде сферических тензоров в особенности удобно при вычислении их матричных элементов, так как позволяет воспользоваться для этой цели результатами теории сложения моментов.

По определению матричных элементов, имеем

$$\widehat{f}_{kq}\psi_{njm} = \sum_{n'j'm'} \langle n'j'm'|f_{kq}|njm\rangle \psi_{n'j'm'}, \tag{107.5}$$

где ψ_{njm} — волновые функции стационарных состояний системы, характеризуемых величиной ее момента j, его проекцией m и набором остальных квантовых чисел n. По своим трансформационным свойствам функции в правой и левой частях равенства (107.5)) соответствуют функциям в правой и левой частях равенства (106.11). Отсюда сразу следуют правила отбора.

Матричные элементы компонент f_{kq} неприводимого тензора ранга k отличны от нуля лишь для переходов $jm \to j'm'$, удовлетворяющих «правилу сложения моментов» $\mathbf{j}' = \mathbf{j} + \mathbf{k}$; при этом числа j', j, k должны удовлетворять «правилу треугольника» (т. е. могут измерять стороны замкнутого треугольника), а $m' = m + q$. В частности, диагональные матричные элементы могут быть отличны от нуля только при условии $2j \geqslant k$.

Далее, из той же трансформационной аналогии следует, что коэффициенты в сумме (107.5) должны быть пропорциональны коэффициентам в (106.11) (*теорема Вагнера–Эккарта*). Этим определяется зависимость коэффициентов от чисел m, m', в соответствии с чем представим матричные элементы в виде

$$\langle n'j'm'|f_{kq}|njm\rangle = i^k(-1)^{j_{\max}-m'} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \langle n'j'\|f_k\|nj\rangle, \tag{107.6}$$

где $j_{\max}$ — большее из чисел j и j'; $\langle n'j'\|f_k\|nj\rangle$ — величины, не зависящие от m, m', q'; их называют *приведенными матричными элементами*. Эта формула решает поставленный вопрос об определении зависимости матричных элементов от проекций моментов. Эта зависимость оказывается полностью связанной со свойствами симметрии по отношению к группе вращений, между тем как зависимость от остальных квантовых чисел определяется уже физической природой самих величин f_{kq} [1]).

[1]) Из полученных результатов, в частности, следуют указанные в § 29 правила отбора для матричных элементов вектора и формулы (29.7)–(29.9) для них.

Операторы $\widehat{f}_{kq}$ связаны друг с другом соотношениями

$$\widehat{f}^{+}_{kq} = (-1)^{k-q}\widehat{f}_{k,-q}. \tag{107.7}$$

Поэтому для их матричных элементов имеет место равенство

$$\langle n'j'm'|f_{kq}|njm\rangle^* = (-1)^{k-q}\langle njm|f_{k,-q}|n'j'm'\rangle. \tag{107.8}$$

Подставив сюда (107.6) и воспользовавшись свойствами $3j$-символов (106.5), (106.6), получим для приведенных матричных элементов соотношение «эрмитовости» [1])

$$\langle n'j'\|f_k\|nj\rangle = \langle nj\|f_k\|n'j'\rangle^*. \tag{107.9}$$

Матричные элементы скаляра (107.4) диагональны по j и m. Согласно правилу умножения матриц имеем

$$\langle n'jm|(f_kg_k)_{00}|njm\rangle = \\ = \sum_q (-1)^{k-q} \sum_{n''j''m''} \langle n'jm|f_{kq}|n''j''m''\rangle\langle n''j''m''|g_{k,-q}|njm\rangle.$$

Подставив сюда выражения (107.6) и произведя суммирование по q и m'' с помощью соотношения ортогональности $3j$-символов (106.12), получим следующую формулу:

$$\langle n'jm|(f_kg_k)_{00}|njm\rangle = \frac{1}{2j+1}\sum_{n''j''}\langle n'j\|f_k\|n''j''\rangle\langle n''j''\|g_k\|nj\rangle. \tag{107.10}$$

Аналогичным образом легко получить следующие формулы суммирования квадратов матричных элементов:

$$\sum_{qm'} |\langle n'j'm'|f_{kq}|njm\rangle|^2 = \frac{1}{2j+1}|\langle n'j'\|f_k\|nj\rangle|^2, \tag{107.11}$$

$$\sum_{mm'} |\langle n'j'm'|f_{kq}|njm\rangle|^2 = \frac{1}{2k+1}|\langle n'j'\|f_k\|nj\rangle|^2. \tag{107.12}$$

В первой из них суммирование производится по q и m' при заданном m, а во второй — по m и m' при заданном q (причем всегда $m' = m + q$).

Рассмотрим, со справочными целями, случай, когда величинами f_{kq} являются сами шаровые функции Y_{kq}, и дадим выражения их матричных элементов для переходов между состояниями

[1]) Фазовый множитель в определении (107.6) выбран именно так, чтобы обеспечить это равенство.

одной частицы с целочисленными орбитальными моментами l_1 и l_2, т. е. интегралов

$$\langle l_1 m_1 | Y_{lm} | l_2 m_2 \rangle = \int Y^*_{l_1 m_1} Y_{lm} Y_{l_2 m_2}\, do. \tag{107.13}$$

Помимо правила отбора, соответствующего правилу сложения моментов ($\mathbf{l} + \mathbf{l}_2 = \mathbf{l}_1$), для этих матричных элементов имеет место также правило, согласно которому сумма $l + l_1 + l_2$ должна быть четным числом. Оно связано с сохранением четности, в силу которого произведение четностей $(-1)^{l_1+l_2}$ обоих состояний должно совпадать с четностью $(-1)^l$ рассматриваемой физической величины (см. § 30).

Матричные элементы (107.13) являются частным случаем более общего интеграла, который будет вычислен в § 110 (см. примеч. на с. 547). Они даются формулой

$$\langle l_1 m_1 | Y_{lm} | l_2 m_2 \rangle = (-1)^{m_1} i^{-l_1+l_2+l} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ -m_1 & m & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times$$
$$\times \left[\frac{(2l+1)(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi} \right]^{1/2}. \tag{107.14}$$

В частности, при $m_1 = m_2 = m = 0$ находим значение интеграла от произведения трех полиномов Лежандра

$$\int_{-1}^{1} P_l(\mu) P_{l_1}(\mu) P_{l_2}(\mu)\, d\mu = 2 \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \tag{107.15}$$

§ 108. $6j$-символы

Мы определили в § 106 $3j$-символы как коэффициенты в сумме (106.4), представляющей собой волновую функцию системы трех частиц с равным нулю полным моментом. С точки зрения трансформационных свойств по отношению к вращениям эта сумма является скаляром. Отсюда следует, что набор $3j$-символов с заданными значениями j_1, j_2, j_3 (и всеми возможными m_1, m_2, m_3) можно рассматривать как совокупность величин, преобразующихся при вращениях по закону, контраградиентному закону преобразования произведений $\psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} \psi_{j_3 m_3}$ — так, чтобы обеспечить инвариантность всей суммы.

В связи с такой точкой зрения можно поставить вопрос о построении скаляра, составленного из одних только $3j$-символов. Такой скаляр должен зависеть только от чисел j, но не от

чисел m, меняющихся при вращениях. Другими словами, он должен выражаться в виде сумм по всем числам m. Каждое такое суммирование состоит в «упрощении» произведения двух $3j$-символов по правилу

$$\sum_m (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j.. \\ m.. \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j.. \\ -m.. \end{pmatrix} \tag{108.1}$$

(ср. способ составления скаляра (106.2)).

Поскольку в каждом «упрощении» фигурирует пара чисел m, для составления полного скаляра надо рассматривать произведения четного числа $3j$-символов. Упрощение произведения двух $3j$-символов приводит, в силу свойства их ортогональности, к тривиальному результату:

$$\sum_{m_1 m_2 m_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \times$$

$$\times (-1)^{j_1+j_2+j_3-m_1-m_2-m_3} = \sum_{m_1 m_2 m_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}^2 = 1$$

(здесь использовано равенство $m_1 + m_2 + m_3 = 0$ и формулы (106.6) и (106.12)). Поэтому наименьшее число сомножителей, необходимое для получения нетривиального скаляра, равно четырем. В каждом $3j$-символе три числа j составляют геометрически замкнутый треугольник. Поскольку каждое число j должно фигурировать, при «упрощении», в двух $3j$-символах, то ясно, что при составлении скаляра из произведений четырех $3j$-символов имеется 6 чисел j, которые геометрически должны изображаться длинами ребер неправильного тетраэдра (рис. 45); каждому из $3j$-символов соответствует одна из его граней. В определении искомого скаляра принято определенное условие в отношении произведения процесса упрощения, выражаемое следующей формулой:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \sum_{\text{все } m} (-1)^{\sum\limits_i (j_i - m_i)} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ m_1 & -m_5 & m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ m_4 & m_2 & -m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ -m_4 & m_5 & m_3 \end{pmatrix}. \tag{108.2}$$

Суммирование производится здесь по всем возможным значениям всех чисел m; поскольку, однако, сумма трех m в каждом $3j$-символе должна быть равна нулю, фактически лишь

три из шести m независимы. Величины, определенные формулой (108.2), называют $6j$-*символами* или *коэффициентами Рака* [1]).

Из определения (108.2), с учетом свойств симметрии $3j$-символов, легко убедиться в том, что $6j$-символ не меняется при любой перестановке трех его столбцов, а в каждой паре столбцов можно переставить верхнее и нижнее числа. В силу этих свойств симметрии последовательность чисел $j_1 \dots j_6$ в $6j$-символе можно представить в 24 эквивалентных видах [2]). Кроме того, $6j$-символы обладают еще одним, менее очевидным, свойством симметрии, устанавливающим равенство между символами с различными наборами чисел j:

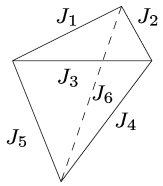


Рис. 45

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & \frac{1}{2}(j_2+j_5+j_3-j_6) & \frac{1}{2}(j_3+j_6+j_2-j_5) \\ j_4 & \frac{1}{2}(j_2+j_5+j_6-j_3) & \frac{1}{2}(j_3+j_6+j_5-j_2) \end{Bmatrix} \quad (108.3)$$

(*T. Regge*, 1959) [3]).

Укажем полезное соотношение между $6j$- и $3j$-символами, которое можно получить с помощью определения (108.2):

$$\sum_{m_4 m_5 m_6} (-1)^{j_4+j_5+j_6-m_4-m_5-m_6} \begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ m_1 & -m_5 & m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ m_4 & m_2 & -m_6 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ -m_4 & m_5 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix}. \quad (108.4)$$

Выражение, суммируемое в левой части равенства, отличается от суммы в (108.2), отсутствием одного множителя ($3j$-символа). Можно сказать поэтому, что сумма в (108.4) изображается тетраэдром (рис. 45) без одной из его граней; этим определяется отличие суммы от скаляра. Другими словами, по сво-

[1]) В литературе используется также обозначение

$$W(j_1 j_2 j_4 j_5; j_3 j_6) = (-1)^{j_1+j_2+j_4+j_5} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix}.$$

[2]) Если представить себе четырехгранник рис. 45 как правильный тетраэдр, то 24 эквивалентные перестановки чисел j могут быть получены как результат применения 24 преобразований симметрии (поворотов и отражений) тетраэдра.

[3]) См. примеч. на с. 529.

им трансформационным свойствам она соответствует одному $3j$-символу — стоящему в правой части равенства (108.4), которому она должна быть пропорциональна. Коэффициент же пропорциональности ($6j$-символ в правой части равенства) легко получить, умножив обе части равенства на

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

и просуммировав по оставшимся числам m_1, m_2, m_3.

$6j$-символы появляются естественным образом при рассмотрении следующего вопроса, связанного со сложением трех моментов.

Пусть три момента j_1, j_2, j_3 складываются в результирующий момент J. Заданием момента J (и его проекции M) состояние системы, однако, еще не определяется однозначным образом; оно зависит и от способа сложения моментов (или, как говорят, от схемы их связи).

Рассмотрим, например, такие две схемы связи: 1) сначала моменты j_1 и j_2 складываются в суммарный момент j_{12}, а затем j_{12} и j_3 складываются в окончательный момент J; 2) моменты j_2 и j_3 складываются в j_{23}, а затем j_{23} и j_1 — в J. Первой схеме соответствуют состояния, в которых (наряду с j_1, j_2 j_3, J, M) имеет определенное значение величина j_{12}; их волновые функции обозначим через $\psi_{j_{12}JM}$ (опуская, для краткости, повторяющиеся индексы $j_1 j_2 j_3$). Аналогично, волновые функции второй схемы связи обозначим через $\psi_{j_{23}JM}$ В обоих случаях значения «промежуточного» момента (j_{12} или j_{23}), вообще говоря, неоднозначны, так что мы имеем (при заданных J, M) два различных набора состояний, различающихся значениями j_{12} или j_{13}. Согласно общим правилам функции этих двух наборов связаны друг с другом определенным унитарным преобразованием

$$\psi_{j_{23}JM} = \sum_{j_{12}} \langle j_{12}|j_{23}\rangle \psi_{j_{12}JM}. \qquad (108.5)$$

Из физических соображений очевидно, что коэффициенты этого преобразования не зависят от числа M — они не могут зависеть от ориентации всей системы в пространстве. Таким образом, они зависят лишь от значений шести моментов j_1 j_2 j_3 j_{12} j_{23} J, но не от их проекций, т. е. являются скалярными (в указанном выше смысле) величинами. Фактическое вычисление этих коэффициентов легко произвести следующим образом.

Путем двукратного применения формулы (106.9) находим

$$\psi_{j_{23}JM} = \sum_{(m)} \langle m_1 m_{23}|JM\rangle \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_{23} m_{23}} =$$

$$= \sum_{(m)} \langle m_1 m_{23}|JM\rangle \langle m_2 m_3|j_{23} m_{23}\rangle \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} \psi_{j_3 m_3},$$

$$\psi_{j_{12}JM} = \sum_{(m)} \langle m_3 m_{12}|JM\rangle \langle m_1 m_2|j_{12} m_{12}\rangle \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} \psi_{j_3 m_3}$$

(знак (m) под знаком суммы означает, что суммирование производится по всем входящим в выражение числам $m_1, m_2, \dots$). Используя ортонормированность функций ψ_{jm}, найдем теперь

$$\langle j_{12}|j_{23}\rangle \equiv \int \psi^*_{j_{12}JM} \psi_{j_{23}JM}\, dq =$$

$$= \sum_{(m)} \langle m_3 m_{12}|JM\rangle \langle m_1 m_{23}|JM\rangle \langle m_1 m_2|j_{12} m_{12}\rangle \langle m_2 m_3|j_{23} m_{23}\rangle.$$

Сумма в правой части равенства берется при заданном значении M, но результат суммирования в действительности (по указанной выше причине) от M не зависит. Поэтому суммирование можно распространить и по значениям M, введя при этом перед суммой множитель $1/(2J+1)$. Выражая затем коэффициенты $\langle m_1 m_2|jm\rangle$ через $3j$-символы согласно (106.10), получим:

$$\langle j_{12}|j_{23}\rangle = (-1)^{j_1+j_2+j_3+J} \sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{Bmatrix}. \tag{108.6}$$

Связь $6j$-символов с коэффициентами преобразования (108.5) позволяет легко получить некоторые полезные формулы для суммирования произведений $6j$-символов.

Прежде всего, в силу унитарности преобразования (108.5) (и вещественности его коэффициентов), имеет место соотношение

$$\sum_j (2j+1)(2j''+1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ j_3 & j_4 & j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & j_2 & j \\ j_1 & j_4 & j'' \end{Bmatrix} = \delta_{j'j''}. \tag{108.7}$$

Далее рассмотрим три схемы связи трех моментов — с промежуточными суммами соответственно j_{12}, j_{23} и j_{31}. Коэффициенты соответствующих преобразований (108.6) связаны между собой, согласно правилу умножения матриц, соотношением

$$\sum_{j_{23}} \langle j_{12}|j_{23}\rangle \langle j_{23}|j_{31}\rangle = \langle j_{12}|j_{31}\rangle.$$

Подставив сюда (108.6) и изменив обозначение индексов, получим

$$\sum_j (-1)^{j+j_3+j_6}(2j+1)\begin{Bmatrix} j_2 & j_4 & j_6 \\ j_1 & j_5 & j \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_4 & j_1 & j_6 \\ j_2 & j_5 & j_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix}. \tag{108.8}$$

Наконец, путем рассмотрения различных схем связи четырех моментов можно получить [1]) следующую формулу сложения для произведений трех 6j-символов:

$$\sum_j (-1)^{j+\sum_1^9 j_i}(2j+1)\begin{Bmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ j_9 & j_8 & j \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ j_7 & j & j_9 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_4 & j_3 & j_5 \\ j_7 & j_8 & j \end{Bmatrix} = \\ = \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_6 & j_1 & j_5 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{Bmatrix} \tag{108.9}$$

(*L. C. Biedenharn, J. P. Elliott*, 1953).

Приведем, для справок, некоторые явные выражения для 6j-символов. 6j-символ может быть представлен в общем случае в виде следующей суммы:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \Delta(j_1 j_2 j_3)\Delta(j_1 j_5 j_6)\Delta(j_4 j_2 j_6)\Delta(j_4 j_5 j_3)\times \\ \times \sum_z \frac{(-1)^z (z+1)!}{(z-j_1-j_2-j_3)!(z-j_1-j_5-j_6)!(z-j_4-j_2-j_6)!(z-j_4-j_5-j_3)!}\times \\ \times (j_1+j_2+j_4+j_5-z)!(j_2+j_3+j_5+j_6-z)!(j_3+j_1+j_6+j_4-z)!, \tag{108.10}$$

где

$$\Delta(abc) = \left[\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!}\right],$$

а сумма берется по всем положительным целым значениям z, при которых ни один из факториалов в знаменателе не имеет отрицательного аргумента. В табл. 10 даны формулы 6j-символов для случаев, когда один из параметров равен 0, 1/2 или 1.

В заключение сделаем несколько замечаний о составляемых из 3j-символов скалярах более высокого порядка.

Следующим по сложности после 3j-символа является скаляр, составляемый путем упрощения произведений шести 3j-символов. Эти 3j-символы содержат 18 попарно совпадающих чисел j,

[1]) См. цитированную выше книгу *Эдмондса*.

так что возникающий в результате скаляр зависит от 9 параметров j. Его принято называть $9j$-*символом* и определять следующим образом (*E. Wigner*, 1951)[1]):

$$\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} = \sum_{\text{все } m} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ m_{11} & m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \end{pmatrix} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} j_{31} & j_{32} & j_{33} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ m_{11} & m_{21} & m_{31} \end{pmatrix} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ m_{12} & m_{22} & m_{32} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} \end{pmatrix}. \quad (108.11)$$

Таблица 10

Формулы для $6j$-символов

$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 0 & c & b \end{Bmatrix} = \dfrac{(-1)^s}{\sqrt{(2b+1)(2c+1)}}, \quad s = a+b+c$
$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ \frac{1}{2} & c-\frac{1}{2} & b+\frac{1}{2} \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\dfrac{(s-2b)(s-2c+1)}{(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)}\right]^{1/2}$ $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ \frac{1}{2} & c-\frac{1}{2} & b-\frac{1}{2} \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\dfrac{(s+1)(s-2a)}{2b(2b+1)2c(2c+1)}\right]^{1/2}$
$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b-1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\dfrac{s(s+1)(s-2a-1)(s-2a)}{(2b-1)2b(2b+1)(2c-1)2c(2c+1)}\right]^{1/2}$ $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\dfrac{2(s+1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{2b(2b+1)(2b+2)(2c-1)2c(2c+1)}\right]^{1/2}$ $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b+1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\dfrac{(s-2b-1)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)}{(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-1)2c(2c+1)}\right]^{1/2}$ $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c & b \end{Bmatrix} = (-1)^{s+1} \dfrac{2[b(b+1)+c(c+1)-a(a+1)]}{[2b(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)(2c+2)]^{1/2}}$

[1]) По общему правилу упрощения (108.1) надо было бы писать аргументы m в последних трех $3j$-символах со знаком минус и ввести под знак суммы множитель $(-1)^{\sum(j-m)}$. Воспользовавшись, однако, свойством (106.6) $3j$-символов и учитывая, что в данном случае, как легко сообразить, сумма $\sum m$ всех девяти чисел m равна нулю, мы придем к определению (108.11).

Эта величина может быть также представлена в виде суммы произведений трех $6j$-символов:

$$\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} = \sum_j (-1)^{2j}(2j+1) \begin{Bmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ j_{32} & j_{33} & j \end{Bmatrix} \times$$

$$\times \begin{Bmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ j_{21} & j & j_{23} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ j & j_{11} & j_{12} \end{Bmatrix}. \quad (108.12)$$

В эквивалентности (108.11) и (108.12) можно убедиться, подставив в (108.12) определение (108.2) и воспользовавшись свойствами ортогональности $3j$-символов.

$9j$-символ обладает высокой симметрией, следующей непосредственно из определения (108.11) и свойств симметрии $3j$-символов. Легко убедиться, что при перестановке любых его двух строк или двух столбцов $9j$-символ умножается на $(-1)^{\sum j}$. Кроме того, $9j$-символ не меняется при транспонировании, т. е. при взаимной замене строк и столбцов.

Скаляры еще более высоких порядков зависят от еще большего числа параметров j. Очевидно, что это число должно быть всегда кратно трем ($3nj$-символы). Мы не будем останавливаться здесь на свойствах этих величин. Упомянем лишь, что при каждом $n > 3$ имеется более чем по одному различному не сводящемуся друг к другу типу $3nj$-символов. Так, имеется два различных типа $12j$-символов [1]).

§ 109. Матричные элементы при сложении моментов

Рассмотрим снова систему, состоящую из двух частей (о которых будем говорить как о подсистемах 1 и 2), и пусть $f^{(1)}_{kq}$ — сферический тензор, характеризующий первую из них. Его матричные элементы по отношению к волновым функциям этой же подсистемы определяются, согласно (107.6), формулой

$$\langle n'_1 j'_1 m'_1 | f^{(1)}_{kq} | n_1 j_1 m_1 \rangle =$$

$$= i^k (-1)^{j_{1\max} - m'_1} \begin{pmatrix} j'_1 & k & j_1 \\ -m'_1 & q & m_1 \end{pmatrix} \langle n'_1 j'_1 \| f^{(1)}_k \| n_1 j_1 \rangle. \quad (109.1)$$

[1]) Более подробное изложение теории $9j$-символов, а также о свойствах $3nj$-символов см. цитированную на с. 272 книгу *Эдмондса* и книги: *А. П. Юцис, И. Б. Левинсон, В. В. Ванагас.* Математический аппарат теории момента количества движения. — Вильнюс, 1960; *Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский.* Квантовая теория углового момента. — М.: Наука, 1975.

Возникает вопрос о вычислении матричных элементов этих же величин по отношению к волновым функциям системы в целом; покажем, как они могут быть выражены через те же приведенные матричные элементы, которые фигурируют в выражениях (109.1).

Состояния системы в целом определяются квантовыми числами $j_1 j_2 J M n_1 n_2$ (J, M — величина и проекция момента всей системы). Поскольку $f^{(1)}_{kq}$ относится к подсистеме 1, ее оператор коммутирует с оператором момента подсистемы 2. Поэтому ее матрица диагональна по j_2; она диагональна также и по остальным квантовым числам n_2 этой подсистемы. Эти индексы (j_2, n_2) мы будем для краткости опускать и будем писать искомые матричные элементы в виде

$$\langle n_1' j_1' J' M' | f^{(1)}_{kq} | n_1 j_1 J M \rangle.$$

Согласно (107.6) их зависимость от числа M определяется формулой

$$\langle n_1' j_1' J' M' | f^{(1)}_{kq} | n_1 j_1 J M \rangle = \\ = i^k (-1)^{J_{\max} - M'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle n_1' j_1' J' \| f^{(1)}_k \| n_1 j_1 J \rangle. \quad (109.2)$$

Для установления связи между приведенными матричными элементами в правых частях (109.1) и (109.2) пишем, по определению матричных элементов:

$$\langle n_1' j_1' J' M' | f^{(1)}_{kq} | n_1 j_1 J M \rangle = \int \psi^*_{J'M'} \widehat{f}^{(1)}_{kq} \psi_{JM}\, dq = \\ = \sum_{m_1 m_1'} (-1)^{j_1' - j_2 + M' - M} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \begin{pmatrix} j_1' & j_2 & J' \\ m_1' & m_2 & -M' \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \langle n_1' j_1' m_1' | f^{(1)}_{kq} | n_1 j_1 m_1 \rangle.$$

Подставив сюда (109.1), (109.2) и сравнив полученное соотношение с формулой (108.4), мы увидим, что отношение приведенных матричных элементов (в (109.1), (109.2)) должно быть пропорционально определенному $6j$-символу. Тщательное сравнение обоих указанных соотношений приводит к следующей оконча-

тельной формуле:

$$\langle n_1' j_1' J' \| f_k^{(1)} \| n_1 j_1 J \rangle = (-1)^{j_{1\max}+j_2+J_{\min}+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \times \begin{Bmatrix} j_1' & J' & j_2 \\ J & j_1 & k \end{Bmatrix} \langle n_1' j_1' \| f_k^{(1)} \| n_1 j_1 \rangle \quad (109.3)$$

(здесь $j_{1\max}$ — большее из j_1, j_1'; $J_{\min}$ — меньшее из J, J'). Аналогичная формула для приведенных матричных элементов сферического тензора, относящегося к второй подсистеме:

$$\langle n_2' j_2' J' \| f_k^{(2)} \| n_2 j_2 J \rangle = (-1)^{j_1+j_{2\min}+J_{\max}+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \times \begin{Bmatrix} j_2' & J' & j_1 \\ J & j_2 & k \end{Bmatrix} \langle n_2' j_2' \| f_k^{(2)} \| n_2 j_2 \rangle. \quad (109.4)$$

Отсутствие полной симметрии между выражениями (109.3) и (109.4) (в показателе степени у -1) связано с зависимостью фазы волновых функций от порядка сложения моментов. Эту разницу надо иметь в виду, если приходится вычислять матричные элементы одновременно для обеих подсистем.

Далее, найдем полезную формулу для матричных элементов по отношению к волновым функциям всей системы от скалярного произведения (см. определение (107.4)) двух сферических тензоров одинакового ранга k, относящихся к различным подсистемам (и потому коммутирующих друг с другом). Согласно (107.10) эти матричные элементы выражаются через приведенные матричные элементы каждого из тензоров (по отношению к волновым функциям системы в целом) следующим образом:

$$\langle n_1' n_2' j_1' j_2' JM | (f_k^{(1)} f_k^{(2)})_{00} | n_1 n_2 j_1 j_2 JM \rangle = = \frac{1}{2J+1} \sum_{J''} \langle n_1' j_1' J \| f_k^{(1)} \| n_1 j_1 J'' \rangle \langle n_2' j_2' J'' \| f_k^{(2)} \| n_2 j_2 J \rangle$$

(здесь использовано, что матрица величины, относящейся к одной из подсистем, диагональна по квантовым числам другой подсистемы). Подставив сюда (109.3), (109.4) и воспользовавшись формулой суммирования (108.8), получим искомую формулу, выражающую матричные элементы скалярного произведения через приведенные матричные элементы каждого из тензоров по отно-

шению к волновым функциям соответствующих подсистем:

$$\langle n_1' n_2' j_1' j_2' JM|(f_k^{(1)} f_k^{(2)})_{00}|n_1 n_2 j_1 j_2 JM\rangle = \\ = (-1)^{j_{1\min}+j_{2\max}+J} \begin{Bmatrix} J & j_2' & j_1' \\ k & j_1 & j_2 \end{Bmatrix} \times \\ \times \langle n_1' j_1'\|f_k^{(1)}\|n_1 j_1\rangle\langle n_2' j_2'\|f_k^{(2)}\|n_2 j_2\rangle. \quad (109.5)$$

§ 110. Матричные элементы для аксиально-симметричных систем

Основой для вычисления матричных элементов величин, характеризующих системы типа симметричного волчка, служит выражение интеграла от произведения трех D-функций.

Для вывода этой формулы вернемся к разложению (106.11)

$$\psi_{j_1 m_1}\psi_{j_2 m_2} = \sum_j \langle jm|m_1 m_2\rangle \psi_{jm}, \quad m = m_1 + m_2$$

и преобразуем обе части равенства конечным поворотом системы координат. Каждая из ψ-функций преобразуется согласно (58.7), так что получим

$$\sum_{m_1' m_2'} D^{(j_1)}_{m_1' m_1} D^{(j_2)}_{m_2' m_2} \psi_{j_1 m_1'}\psi_{j_2 m_2'} = \sum_j \sum_{m'} \langle jm|m_1 m_2\rangle D^{(j)}_{m' m}\psi_{jm'}.$$

Выразив теперь функции $\psi_{jm'}$ в правой части равенства в виде разложения (106.9) и сравнив коэффициенты при одинаковых произведениях $\psi_{j_1 m_1}$, $\psi_{j_2 m_2}$, получим соотношения

$$D^{(j_1)}_{m_1' m_1}(\omega) D^{(j_2)}_{m_2' m_2}(\omega) = \sum_j \langle m_1' m_2'|jm'\rangle D^{(j)}_{m' m}(\omega)\langle m_1 m_2|jm\rangle \quad (110.1)$$

(причем $m = m_1 + m_2$, $m' = m_1' + m_2'$, а ω обозначает совокупность трех эйлеровых углов α, β, γ. Выраженная через $3j$-символы, эта формула принимает вид

$$D^{(j_1)}_{m_1' m_1}(\omega) D^{(j_2)}_{m_2' m_2}(\omega) = \sum_j (2j+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1' & m_2' & -m' \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} D^{(j)*}_{-m',-m}(\omega) \quad (110.2)$$

(здесь использовано также свойство D-функций (58.19)).

Умножив равенство (110.2) с обеих сторон на $D^{(j)}_{-m',-m}(\omega)$ и проинтегрировав его по $d\omega$ с помощью соотношения ортогональности (58.20), получим

$$\int D^{(j_1)}_{m'_1 m_1}(\omega) D^{(j_2)}_{m'_2 m_2}(\omega) D^{(j_3)}_{m'_3 m_3}(\omega) \frac{d\omega}{8\pi^2} = \\ = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m'_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (110.3)$$

(для большей симметрии здесь произведено очевидное изменение обозначений индексов). Это и есть искомая формула [1]).

Пусть $f_{kq'}$ — сферический тензор ранга k, характеризующий волчок в связанных с ним координатных осях $x'y'z' \equiv \xi\eta\zeta$ (ось ζ — по оси волчка); это может быть, например, тензор мультипольного электрического или магнитного момента. Пусть f_{kq} — компоненты того же тензора относительно неподвижных осей координат xyz. Связь между теми и другими определяется матрицей конечных вращений согласно

$$f_{kq} = \sum_{q'} D^{(k)}_{q'q}(\omega) f_{kq'}. \quad (110.4)$$

Волновые функции, описывающие вращение системы как целого, отличаются от D-функций лишь нормировкой:

$$\psi_{jm\mu} = i^j \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D^{(j)}_{\mu m}(\omega), \quad (110.5)$$

где j — полный момент системы; m — его проекция на неподвижную ось z; μ — проекция на ось системы; фазовый множитель выбран так, чтобы при целочисленном j и $\mu = 0$ функция (110.5) переходила в собственную функцию свободного момента (ср. (103.8)). Вычисляя по этим функциям матричный элемент величины (110.4) с помощью (110.3) (причем комплексно сопряженная D-функция выражается согласно (58.19)), получим

$$\langle j'\mu'm'|f_{kq}|j\mu m\rangle = i^{j-j'}(-1)^{\mu'-m'}\sqrt{(2j+1)(2j'+1)}\times \\ \times \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q' & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \langle \mu'|f_{kq'}|\mu\rangle \quad (110.6)$$

(причем $q' = \mu' - \mu$, $q = m' - m$).

[1]) При целых значениях $j_1 = l_1$, $j_2 = l_2$, $j_3 = l_3$ и $m'_1 = m'_2 = m'_3 = 0$ функции $D^{(l)}_{0m}$ сводятся, согласно (58.25), к шаровым функциям, и формула (110.3) дает выражение для интеграла от произведения трех шаровых функций (107.14).

Эта формула решает поставленную задачу. Она определяет зависимость матричных элементов от моментов j, j' и их проекций m, m'. Что касается зависимости от квантовых чисел μ, μ', то она остается, разумеется, неопределенной: значения этих чисел зависят от «внутренних» состояний системы, между которыми берется «внутренний» матричный элемент $\langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle$.

Зависимость матричных элементов (110.6) от чисел m, m', такая же, как для всякой системы с заданным полным моментом. Отделив эту зависимость введением приведенных матричных элементов согласно (107.6), получим для последних выражение

$$\langle j'\mu'\|f_k\|j\mu\rangle = i^{j-j'-k}(-1)^{j_{\max}-\mu'}\sqrt{(2j+1)(2j'+1)}\times \\ \times \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q' & \mu \end{pmatrix} \langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle. \quad (110.7)$$

Квадрат модуля матричного элемента (110.6), просуммированный по всем значениям конечного числа m' (и по $q = m' - m$) при заданном m, не зависит от значения m и равен, по общему правилу (107.11):

$$\sum_{qm'} |\langle j'\mu'm'|f_{kq}|j\mu m\rangle|^2 = \frac{1}{2j+1}|\langle j'\mu'\|f_k\|j\mu\rangle|^2 = \\ = (2j'+1)\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q' & \mu \end{pmatrix}^2 |\langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle|^2. \quad (110.8)$$

Соотношения эрмитовости (107.9) для приведенных матричных элементов в координатах xyz (110.7), как и следовало, находятся в согласии с соотношениями (107.8)

$$\langle\mu|f_{kq'}|\mu\rangle = (-1)^{k-q}\langle\mu|f_{k,-q'}|\mu'\rangle^*$$

для матричных элементов в координатах $\xi\eta\zeta$.

Вращение таких аксиально-симметричных систем, как двухатомная молекула (или аксиальное ядро), описывается всего двумя углами ($\alpha \equiv \varphi$, $\beta \equiv \theta$), определяющими направление оси системы. Вращательная волновая функция отличается в этом случае от (110.5) отсутствием множителя $e^{i\mu\gamma}/\sqrt{2\pi}$ (ср. примеч. на с. 389). Это изменение, однако, не отражается на матричных элементах: поскольку зависимость $D^{(j)}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)$ от γ сводится

к множителю $e^{im'\gamma}$, то (110.3) можно переписать в виде

$$\delta_{m'0}\int D^{(j_1)}_{m'_1m_1}(\alpha,\beta,0)D^{(j_2)}_{m'_2m_2}(\alpha,\beta,0)D^{(j_3)}_{m'_3m_3}(\alpha,\beta,0)\frac{\sin\alpha\,d\alpha\,d\beta}{4\pi}=$$

$$=\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3\\ m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3\\ m'_1 & m'_2 & m'_3\end{pmatrix}$$

(где $m'=m'_1+m'_2+m'_3$) и результат вычисления интеграла не меняется. При этом правило отбора по проекции момента на ось системы соблюдается в прежнем виде ($\mu'-\mu=q'$), возникая (как следствие симметрии молекулы относительно оси ζ) в результате ортогональности электронных волновых функций. В формулах (110.6), (110.7) под $\langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle$ надо понимать теперь матричные элементы по отношению к электронным состояниям при неподвижных ядрах.

ГЛАВА XV

ДВИЖЕНИЕ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

§ 111. Уравнение Шредингера в магнитном поле

Частица со спином обладает также и определенным «собственным» магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$. Соответствующий ему квантовомеханический оператор пропорционален оператору спина $\hat{\mathbf{s}}$, т. е. может быть записан в виде

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{\mu}{s}\hat{\mathbf{s}}, \tag{111.1}$$

где s — величина спина частицы, а μ — характерная для частицы постоянная. Собственные значения проекции магнитного момента равны $\mu_z = \mu\sigma/s$. Отсюда видно, что коэффициент μ (который и называют обычно просто величиной магнитного момента) представляет собой наибольшее возможное значение μ_z, достигаемое при проекции спина $\sigma = s$.

Отношение $\mu/\hbar s$ дает отношение собственного магнитного момента частицы к ее собственному механическому моменту (когда оба направлены по оси z). Как известно, для обычного (орбитального) момента это отношение равно $e/(2mc)$ (см. II, § 44). Коэффициент же пропорциональности между собственным магнитным моментом и спином частицы оказывается иным. Для электрона он равен — $|e|/mc$, т. е. вдвое больше обычного значения (такое значение получается теоретически из релятивистского волнового уравнения Дирака — см. IV, § 33). Собственный магнитный момент электрона (спин 1/2) равен, следовательно, $-\mu_B$, где

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc} = 0,927 \cdot 10^{-20}\,\frac{\text{эрг}}{\text{Гс}}. \tag{111.2}$$

Эту величину называют *магнетоном Бора*.

Магнитный момент тяжелых частиц принято измерять в *ядерных магнетонах*, определяемых как $e\hbar/(2m_pc)$, где m_p — масса протона. Эксперимент дает для собственного магнитного момента протона значение 2,79 ядерных магнетонов, причем момент направлен по спину. Магнитный момент нейтрона направлен противоположно спину и равен 1,91 ядерного магнетона.

Обратим внимание на то, что величины $\boldsymbol{\mu}$ и $\mathbf{s}$, стоящие в обоих частях равенства (111.1), как и следовало, одинаковы по своему векторному характеру: обе являются аксиальными векторами. Аналогичное же равенство для электрического дипольного момента $\mathbf{d}$ ($\mathbf{d} = \text{const}\cdot\mathbf{s}$) противоречило бы симметрии по отношению к инверсии координат: при инверсии менялся бы относительный знак обеих частей равенства [1]).

В нерелятивистской квантовой механике магнитное поле может рассматриваться только в качестве внешнего поля. Магнитное взаимодействие частиц друг с другом является релятивистским эффектом, и его учет требует последовательной релятивистской теории.

В классической теории функция Гамильтона заряженной частицы в электромагнитном поле имеет вид

$$H = \frac{1}{2m}\Big(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\Big)^2 + e\varphi,$$

где φ — скалярный, $\mathbf{A}$ — векторный потенциал поля, а $\mathbf{p}$ — обобщенный импульс частицы (см. II, § 16). Если частица не обладает спином, то переход к квантовой механике производится обычным образом: обобщенный импульс надо заменить оператором $\widehat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, и мы получим гамильтониан [2])

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m}\Big(\widehat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\Big)^2 + e\varphi. \tag{111.3}$$

Если же частица обладает спином, то такая операция недостаточна. Дело в том, что собственный магнитный момент частицы непосредственно взаимодействует с магнитным полем. В классической функции Гамильтона это взаимодействие вообще отсутствует, поскольку сам спин, будучи чисто квантовым эффектом, исчезает при переходе к классическому пределу. Правильное выражение для гамильтониана получится путем введения (в 111.3) дополнительного члена — $\widehat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{H}$, соответствующего энергии магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ в поле $\mathbf{H}$. Таким образом,

[1]) Отметим, что это равенство (а тем самым и существование электрического момента у элементарной частицы) противоречило бы также и симметрии по отношению к обращению времени: изменение знака времени не меняет $\mathbf{d}$, но меняет знак спина (как это очевидно, например, из определения этих величин при орбитальном движении: в определение $\mathbf{d}$ входят лишь координаты, а в определение момента — также и скорость частицы).

[2]) Мы обозначаем здесь обобщенный импульс той же буквой $\mathbf{p}$, что и обычный импульс (вместо $\mathbf{P}$ в II, § 16), с целью подчеркнуть, что ему отвечает тот же оператор.

гамильтониан частицы, обладающей спином, имеет вид[1])

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m}\left(\widehat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \widehat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{H} + e\varphi. \tag{111.4}$$

При раскрытии квадрата $(\widehat{\mathbf{p}} - (e/c)\mathbf{A})^2$ надо иметь в виду, что оператор $\widehat{\mathbf{p}}$, вообще говоря, не коммутативен с вектором $\mathbf{A}$, являющимся функцией координат. Поэтому надо писать

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m}\widehat{\mathbf{p}}^2 - \frac{e}{2mc}(\widehat{\mathbf{p}}\mathbf{A} + \mathbf{A}\widehat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2 - \frac{\mu}{s}\widehat{\mathbf{s}}\mathbf{H} + e\varphi. \tag{111.5}$$

Согласно правилу коммутации (16.4) оператора импульса с любой функцией координат имеем

$$\widehat{\mathbf{p}}\mathbf{A} - \mathbf{A}\widehat{\mathbf{p}} = -i\hbar \operatorname{div}\mathbf{A}. \tag{111.6}$$

Таким образом, $\widehat{\mathbf{p}}$ и $\mathbf{A}$ коммутативны, если $\operatorname{div}\mathbf{A} = 0$. Это, в частности, имеет место для однородного поля, если выбрать его векторный потенциал в виде

$$\mathbf{A} = (1/2)[\mathbf{H}\mathbf{r}]. \tag{111.7}$$

Уравнение $i\hbar\partial\Psi/\partial t = \widehat{H}\Psi$ с гамильтонианом (111.4) представляет собой обобщение уравнения Шредингера на случай наличия магнитного поля. Волновые функции, на которые действует гамильтониан в этом уравнении, — симметричные спиноры ранга $2s$.

Волновые функции частицы в электромагнитном поле обладают неоднозначностью, связанной с неоднозначностью потенциалов поля. Как известно (см. II, § 18), последние определены лишь с точностью до *калибровочного преобразования*

$$\mathbf{A} \to \mathbf{A} + \nabla f, \quad \varphi \to \varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}, \tag{111.8}$$

где f — произвольная функция координат и времени. Такое преобразование не отражается на значениях напряженностей поля. Ясно поэтому, что оно не должно существенно изменять также и решений волнового уравнения; в частности, должен оставаться неизменным квадрат $|\Psi|^2$. Действительно легко убедиться в том, что мы вернемся к исходному уравнению, если одновременно с заменой(111.8) в гамильтониане произвести также и замену волновой функции согласно

$$\Psi \to \Psi \exp\left(\frac{ie}{\hbar c}f\right). \tag{111.9}$$

[1]) Обозначение магнитного поля и гамильтониана одинаковой буквой не может привести к недоразумениям: гамильтониан снабжен шляпкой над буквой.

Эта неоднозначность волновой функции не сказывается ни на какой имеющей физический смысл величине (в определение которой не входят в явном виде потенциалы).

В классической механике обобщенный импульс частицы связан с ее скоростью соотношением $m\mathbf{v} = \mathbf{p} - e\mathbf{A}/c$. Для того чтобы найти оператор $\widehat{\mathbf{v}}$ в квантовой механике, надо прокоммутировать вектор $\mathbf{r}$ с гамильтонианом. Простое вычисление приводит к результату

$$m\widehat{\mathbf{v}} = \widehat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}, \tag{111.10}$$

в точности аналогичному классическому. Для операторов компонент скорости имеют место правила коммутации

$$\begin{aligned} &\{\widehat{v}_x, \widehat{v}_y\} = i\frac{e\hbar}{m^2c}H_z, \quad \{\widehat{v}_y, \widehat{v}_z\} = i\frac{e\hbar}{m^2c}H_x, \\ &\{\widehat{v}_z, \widehat{v}_x\} = i\frac{e\hbar}{m^2c}H_y, \end{aligned} \tag{111.11}$$

которые легко проверить непосредственным вычислением. Мы видим, что в магнитном поле операторы трех компонент скорости частицы (заряженной) оказываются некоммутативными. Это значит, что частица не может иметь одновременно определенных значений скорости по всем трем направлениям.

При движении в магнитном поле симметрия по отношению к обращению времени имеет место лишь при условии изменения знака поля $\mathbf{H}$ (и векторного потенциала $\mathbf{A}$). Это значит (см. § 18 и 60), что уравнение Шредингера $\widehat{H}\psi = E\psi$ должно сохранить свой вид при переходе к комплексно сопряженным величинам и изменении знака $\mathbf{H}$. Для всех членов в гамильтониане (111.4), за исключением члена $-\widehat{\mathbf{s}}\mathbf{H}$, это непосредственно очевидно. Член же $-\widehat{\mathbf{s}}\mathbf{H}\psi$ в уравнении Шредингера переходит при указанном преобразовании в $\widehat{\mathbf{s}}^*\mathbf{H}\psi^*$, и на первый взгляд нарушает требуемую инвариантность, поскольку оператор $\widehat{\mathbf{s}}^*$ не совпадает с $-\widehat{\mathbf{s}}$.

Следует, однако, учесть, что волновая функция есть в действительности контравариантный спинор $\psi^{\lambda\mu\ldots}$, который при комплексном сопряжении переходит в ковариантный $\psi^{\lambda\mu\ldots *}$ (см. § 60). Контравариантным же является спинор $\psi^*_{\lambda\mu\ldots}$ Находя с помощью определений (57.4), (57.5) компоненты $(\widehat{\mathbf{s}}\mathbf{H}\psi)^*$ и выражая их через $\psi^*_{\lambda\mu\ldots}$, убеждаемся в том, что операция обращения времени приводит к уравнению Шредингера для компонент $\psi^*_{\lambda\mu\ldots}$ того же вида, который имело исходное уравнение для компонент $\psi^{\lambda\mu\ldots}$.

§ 112. Движение в однородном магнитном поле

Определим уровни энергии частицы в постоянном однородном магнитном поле (*Л. Д. Ландау*, 1930).

Векторный потенциал однородного поля удобно выбрать здесь не в виде (111.7), а в следующей форме:

$$A_x = -Hy, \quad A_y = A_z = 0 \tag{112.1}$$

(ось z выбрана в направлении поля). Тогда гамильтониан приобретает вид

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m}\Big(\widehat{p}_x + \frac{eH}{c}y\Big)^2 + \frac{\widehat{p}_y^2}{2m} + \frac{\widehat{p}_z^2}{2m} - \frac{\mu}{s}\widehat{s}_z H. \tag{112.2}$$

Прежде всего замечаем, что оператор $\widehat{s}_z$ коммутативен с гамильтонианом (поскольку последний не содержит операторов других компонент спина). Это значит, что z-проекция спина сохраняется и потому $\widehat{s}_z$ можно заменить собственным значением $s_z = \sigma$. После этого спиновая зависимость волновой функции становится несущественной и ψ в уравнении Шредингера можно понимать как обычную координатную функцию. Для этой функции имеем уравнение

$$\frac{1}{2m}\left[\Big(\widehat{p}_x + \frac{eH}{c}y\Big)^2 + \widehat{p}_y^2 + \widehat{p}_z^2\right]\psi - \frac{\mu}{s}\sigma H\psi = E\psi. \tag{112.3}$$

Гамильтониан этого уравнения не содержит явно координат x и z. Поэтому с ним коммутативны также и операторы $\widehat{p}_x$ и $\widehat{p}_z$ (дифференцирования по x и z), т. е. x- и z-компоненты обобщенного импульса сохраняются. Соответственно этому ищем ψ в виде

$$\psi = \exp\Big[\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_z z)\Big]\chi(y). \tag{112.4}$$

Собственные значения p_x и p_z пробегают все значения от $-\infty$ до ∞. Поскольку $A_z = 0$, то z-компонента обобщенного импульса совпадает с компонентой обычного импульса mv_z. Таким образом, скорость частицы в направлении поля может иметь произвольное значение; можно сказать, что движение вдоль поля «не квантуется».

Подставив (112.4) в (112.3), получим следующее уравнение для функции $\chi(y)$:

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2}\left[\Big(E + \frac{\mu\sigma}{s}H - \frac{p_z^2}{2m}\Big) - \frac{m}{2}\omega_H^2(y - y_0)^2\right]\chi = 0, \tag{112.5}$$

где введены обозначения $y_0 = -cp_x/eH$ и

$$\omega_H = \frac{|e|H}{mc}. \tag{112.6}$$

Уравнение (112.5) по форме совпадает с уравнением Шредингера (23.6) для линейного осциллятора, колеблющегося с частотой ω_H. Поэтому мы можем сразу заключить, что выражение в круглых скобках в (112.5), играющее роль энергии осциллятора, может принимать значения $(n + 1/2)\hbar\omega_H$, где $n = 0, 1, 2, \ldots$

Таким образом, получаем следующее выражение для уровней энергии частицы в однородном магнитном поле:

$$E = \Big(n + \frac{1}{2}\Big)\hbar\omega_H + \frac{p_z^2}{2m} - \frac{\mu\sigma}{s}H. \tag{112.7}$$

Первый член в этом выражении дает дискретные значения энергии, отвечающие движению в плоскости, перпендикулярной к полю; их называют *уровнями Ландау*. Для электрона $\mu/s = -|e|\hbar/mc$, и формула (112.7) принимает вид

$$E = \Big(n + \frac{1}{2} + \sigma\Big)\hbar\omega_H + \frac{p_z^2}{2m}. \tag{112.8}$$

Собственные функции $\chi_n(y)$, отвечающие уровням энергии (112.7), даются формулой (23.12) с соответствующим изменением обозначений ($a_H = \sqrt{\hbar/m\omega_H}$)

$$\chi_n(y) = \frac{1}{\pi^{1/4}a_H^{1/2}\sqrt{2^n n!}} \exp\Big(-\frac{(y-y_0)^2}{2a_H^2}\Big) H_n\Big(\frac{y-y_0}{a_H}\Big). \tag{112.9}$$

В классической механике движение частиц в плоскости, перпендикулярной к полю $\mathbf{H}$ (плоскость xy), происходит по окружности с неподвижным центром. Сохраняющаяся в квантовом случае величина y_0 соответствует классической y-координате центра окружности. Наряду с ней сохраняется также величина $x_0 = (cp_y/eH) + x$ (легко убедиться в том, что ее оператор коммутативен с гамильтонианом (112.2)). Эта величина соответствует классической x-координате центра окружности[1]).

[1]) Действительно, для классического движения по окружности радиуса cmv_t/eH (v_t — проекция скорости на плоскость xy, см. II, § 21) имеем

$$y_0 = -cp_x/eH = -(cm/eH)v_x + y.$$

Из этого выражения очевидно, что y есть координата центра окружности. Другой координатой будет

$$x_0 = (cm/eH)v_y + x = cp_y/eH + x.$$

Однако операторы $\widehat{x}_0$ и $\widehat{y}_0$ не коммутативны друг с другом, так что координаты x_0 и y_0 не могут иметь одновременно определенных значений.

Поскольку (112.7) не содержит величины p_x, пробегающей непрерывный ряд значений, уровни энергии вырождены с непрерывной кратностью. Кратность вырождения, однако, становится конечной, если движение в плоскости xy ограничено большой, но конечной площадью $S = L_x L_y$. Число различных (теперь дискретных) значений p_x в интервале Δp_x равно $(L_x/2\pi\hbar)\Delta p_x$. Допустимы все значения p_x, для которых центр орбиты находится внутри S (мы пренебрегаем радиусом орбиты по сравнению с большим L_y). Из условий $0 < y_0 < L_y$ имеем $\Delta p_x = eHL_y/c$. Следовательно, число состояний (для заданных n и p_z) есть $eHS/2\pi\hbar c$. Если область движения ограничена также и вдоль оси z (длиной L_z), то число возможных значений p_z в интервале Δp_z есть $(L_z/2\pi\hbar)\Delta p_z$ и число состояний в этом интервале есть

$$\frac{eHS}{2\pi\hbar c}\frac{L_z}{2\pi\hbar}\Delta p_z = \frac{eHV}{4\pi^2\hbar^2 c}\Delta p_z. \tag{112.10}$$

Для электрона имеет место еще дополнительное вырождение: уровни энергии (112.8) совпадают для состояний с квантовыми числами n, $\sigma = 1/2$ и $n+1$, $\sigma = -1/2$.

Задачи

1. Найти волновые функции электрона в однородном магнитном поле в состояниях, в которых он обладает определенными значениями импульса и момента вдоль направления поля.

Решение. В цилиндрических координатах ρ, φ, z с осью z вдоль направления поля векторный потенциал в калибровке (111.7) имеет компоненты $A_\varphi = H\rho/2$, $A_z = A_\rho = 0$ и уравнение Шредингера [1])

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left[\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial\psi}{\partial\rho}\right) + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right] - \frac{i\hbar\omega_H}{2}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} + \frac{M\omega_H^2}{8}\rho^2\psi = E\psi. \tag{1}$$

Ищем решение в виде

$$\psi = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}e^{ip_z z/\hbar}R(\rho)$$

и для радиальной функции получаем уравнение

$$\frac{\hbar^2}{2M}\left(R'' + \frac{1}{\rho}R' - \frac{m^2}{\rho^2}R\right) + \left[E - \frac{p_z^2}{2M} - \frac{M\omega_H^2}{8}\rho^2 - \frac{\hbar\omega_H m}{2}\right]R = 0.$$

[1]) Заряд электрона пишем как $e = -|e|$, а его массу обозначаем здесь через M в отличие от момента m. Не существенный для этой задачи член со спином частицы опускаем.

Введя новую независимую переменную $\xi = (M\omega_H/2\hbar)\rho^2$, переписываем это уравнение в виде

$$\xi R'' + R' + \left(-\frac{\xi}{4} + \beta - \frac{m^2}{4\xi}\right) R = 0, \quad \beta = \frac{1}{\hbar\omega_H}\left(E - \frac{p_z^2}{2M}\right) - \frac{m}{2}.$$

При $\xi \to \infty$ искомая функция ведет себя как $e^{-\xi/2}$, а при $\xi \to 0$ как $\xi^{|m|/2}$. Соответственно этому, ищем решение в виде

$$R(\xi) = e^{-\xi/2}\xi^{|m|/2} w(\xi)$$

и для $w(\xi)$ получаем уравнение вырожденной гипергеометрической функции:

$$w = F\left\{-\left(\beta - \frac{|m|+1}{2}\right), |m|+1, \xi\right\}.$$

Для того чтобы волновая функция была везде конечной, $\beta - (|m|+1)/2$ должна быть целым неотрицательным числом n_ρ. При этом уровни энергии даются формулой

$$E = \hbar\omega_H\left(n_\rho + \frac{|m|+m+1}{2}\right) + \frac{p_z^2}{2M},$$

эквивалентной формуле (112.7). Соответствующие этим уровням радиальные волновые функции

$$R_{n_\rho m}(\rho) = \frac{1}{a_H^{1+|m|}}\left[\frac{(|m|+n_\rho)!}{2^{|m|}n_\rho!|m|!^2}\right]^{1/2} \exp\left(-\frac{\rho^2}{4a_H^2}\right)\rho^{|m|} F\left(-n_\rho, |m|+1, \frac{\rho^2}{2a_H^2}\right), \tag{2}$$

где $a_H = \sqrt{\hbar/M\omega_H}$; функции нормированы условием $\int\limits_0^\infty R^2\rho\,d\rho = 1$. Гипергеометрическая функция здесь есть обобщенный полином Лагерра.

2. Определить нижний уровень энергии, отвечающий связанному состоянию электрона в потенциальной яме $U(r)$ малой глубины ($|U| \ll \hbar^2/ma^2$, a — радиус действия сил в яме), на которую наложено также и однородное магнитное поле (*Ю. А. Бычков*, 1960).

Р е ш е н и е. Поставленное для поля $U(r)$ условие обеспечивает (в отсутствие магнитного поля) применимость к нему теории возмущений; при этом связанные состояния в яме отсутствуют (см. § 45). При наличии также и магнитного поля поле $U(r)$ можно рассматривать как возмущение лишь для движения в поперечной к $\mathbf{H}$ плоскости, характер (дискретный) энергетического спектра которого при наложении U не меняется. Характер же движения в направлении $\mathbf{H}$ меняется — оно становится (как будет видно) из инфинитного финитным, т. е. спектр — из непрерывного дискретным; поэтому для этого движения поле ямы не может рассматриваться по теории возмущений.

Соответственно этому, при разделении переменных в уравнении Шредингера (уравнение (1) предыдущей задачи, дополненное членом $U\psi$ в левой части) радиальные функции $R(\rho)$ берем в прежнем виде (2); низшему уровню отвечают значения квантовых чисел $n_\rho = m = 0$. Подставив в уравнение Шредингера $\psi = R_{00}(\rho)\chi(z)$, умножив затем уравнение на $R_{00}(\rho)$ и проинтегрировав его по $\rho\,d\rho$, получим для $\chi(z)$ уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\chi'' + \overline{U}(z)\chi = \varepsilon\chi, \tag{3}$$

где $\varepsilon = E - \hbar\omega_H/2$,

$$\overline{U}(z) = \int\limits_0^\infty U(\sqrt{z^2+\rho^2}) R_{00}^2(\rho)\rho\, d\rho$$

(а m — снова масса частицы). Это уравнение по форме совпадает с уравнением Шредингера для одномерного движения в потенциальной яме $\overline{U}(z)$, причем ε — энергия этого движения. Поэтому можно просто воспользоваться результатом задачи 1 к § 45, согласно которому дискретный уровень энергии

$$\varepsilon = -\frac{m}{2\hbar^2}\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{U}(z)\, dz\right]^2 = -\frac{m}{2\hbar^2}\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_0^\infty U(\sqrt{z^2+\rho^2}) R_{00}^2(\rho)\rho\, d\rho\, dz\right]^2. \quad (4)$$

Волновая функция $R_{00}(\rho)$ затухает на расстояниях $\rho \sim a_H$. Если магнитное поле настолько слабо, что $a_H \gg a$, то интеграл по $d\rho$ определяется областью $\rho \lesssim a$, в которой можно положить $R_{00}(\rho) \approx R_{00}(0) = 1/a_H$. Тогда

$$\varepsilon = -\frac{me^2H^2}{8\pi^2\hbar^4c^2}\left(\int U(r)\, dV\right)^2 \quad (5)$$

($dV = 2\pi\rho\, d\rho\, dz \to 4\pi r^2\, dr$). В обратном случае сильного магнитного поля, когда $a_H \ll a$, интеграл в (4) определяется областью $\rho \lesssim a_H$, в которой можно положить $U(\sqrt{\rho^2+z^2}) \approx U(z)$. Тогда интеграл по $d\rho$ сводится к нормировочному интегралу функции R_{00} и обращается в 1, так что

$$\varepsilon = -\frac{2m}{\hbar^2}\left(\int\limits_0^\infty U(z)\, dz\right)^2. \quad (6)$$

В обоих случаях оценка интегралов показывает, что $\varepsilon \ll \hbar\omega_H$.

3. Определить уровни энергии атома водорода в магнитном поле настолько сильном, что $a_H \ll a_B$, где a_B — боровский радиус (*R. J. Elliott, R. Loudon*, 1960).

Р е ш е н и е. При поставленном условии, $\hbar\omega_H \gg me^4/\hbar^2$, влияние кулонова поля ядра на движение электрона в поперечной к $\mathbf{H}$ плоскости можно рассматривать как малое возмущение. Мы возвращаемся поэтому к рассмотренной в задаче 2 ситуации, и можно применить уравнение (3), причем

$$\overline{U}(z) = -e^2\int\limits_0^\infty \frac{R_{00}^2(\rho)\rho}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\, d\rho. \quad (7)$$

Написав в этом выражении радиальную функцию R_{00}, мы ограничиваемся ниже уровнями энергии продольного движения, относящимися к нулевому уровню Ландау ($\hbar\omega_H/2$) поперечного движения.

Волновая функция основного состояния, $\chi_0(z)$, простирается на расстояния $|z| \lesssim a_B$, медленно меняясь на их протяжении (не имея нулей, она не обращается в нуль при $z = 0$). Поэтому для основного уровня выполняются условия, использованные в решении задачи 1 § 45, и можно воспользоваться основанной на этом решении формулой (6). При этом логарифмически расходящийся интеграл «обрезается» сверху на расстояниях $|z| \sim a_B$, а внизу — на расстояниях $|z| \sim a_H$ (где $|z| \sim \rho$ и замена $\sqrt{\rho^2+z^2}$ на $|z|$ в (7) не

допустима). В результате находим

$$\varepsilon_0 = -\frac{2me^4}{\hbar^2}\ln^2\frac{a_B}{a_H} = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\ln^2\frac{\hbar^3 H}{m^2c|e|^3}. \tag{8}$$

Эта формула имеет, как говорят, логарифмическую точность: предполагается, что не только само отношение a_B/a_H, но и его логарифм велики; при этом числовой множитель в аргументе логарифма остается неопределенным.

Возбужденные состояния дискретного спектра получаются как решения уравнения Шредингера (3) с полем $\overline{U}(z) \approx -e^2/z$ (получающимся из (7) при $z \sim a_B \gg \rho$). Но это уравнение подстановкой $\chi = z\varphi(z)$ приводится к виду

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{z^2}\frac{d}{dz}\left(z^2\frac{d\varphi}{dz}\right) - \frac{e^2}{z}\varphi = \varepsilon\varphi, \tag{9}$$

совпадающему по форме с уравнением для радиальных волновых функций s-состояний в трехмерной кулоновой задаче. Поэтому искомые уровни даются формулой (36.10)

$$\varepsilon_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \tag{10}$$

причем $n = 1, 2, 3, \ldots$ Это выражение тоже имеет лишь логарифмическую точность — следующий поправочный член был бы мал по сравнению с основным лишь в отношении $1/\ln(a_B/a_H)$.

Уравнение (9) определяет волновую функцию лишь при $z > 0$; она может быть продолжена в область $z < 0$ как $\chi(-z) = \chi(z)$ или $\chi(-z) = -\chi(z)$. Соответственно этому, в рассмотренном приближении уровни (10) двукратно вырождены. Это вырождение, однако, снимается в высших приближениях по a_H/a_B.

§ 113. Атом в магнитном поле

Рассмотрим атом, находящийся в однородном магнитном поле $\mathbf{H}$. Его гамильтониан

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m}\sum_a\left[\widehat{\mathbf{p}}_a + \frac{|e|}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_a)\right]^2 + U + \frac{|e|\hbar}{mc}\mathbf{H}\widehat{\mathbf{S}}, \tag{113.1}$$

где суммирование производится по всем электронам (заряд электрона написан как $-|e|$); U — энергия взаимодействия электронов с ядром и друг с другом; $\widehat{\mathbf{S}} = \sum\widehat{\mathbf{s}}_a$ — оператор полного (электронного) спина атома.

Если векторный потенциал поля выбран в виде (111.7), то как уже было отмечено, оператор $\widehat{\mathbf{p}}$ коммутативен с $\mathbf{A}$. Учитывая, это обстоятельство при раскрытии квадрата в (113.1) и обозначив через $\widehat{H}_0$ гамильтониан атома в отсутствие поля,

находим

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \frac{|e|}{mc}\sum_a \mathbf{A}_a\widehat{\mathbf{p}}_a + \frac{e^2}{2mc^2}\sum_a \mathbf{A}_a^2 + \frac{|e|\hbar}{mc}\mathbf{H}\widehat{\mathbf{S}}.$$

Подставив сюда $\mathbf{A}$ из (111.7), получим

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \frac{|e|}{2mc}\mathbf{H}\sum_a[\mathbf{r}_a\widehat{\mathbf{p}}_a] + \frac{e^2}{8mc^2}\sum_a[\mathbf{H}\mathbf{r}_a]^2 + \frac{|e|\hbar}{mc}\mathbf{H}\widehat{\mathbf{S}}.$$

Но векторное произведение $[\mathbf{r}_a\widehat{\mathbf{p}}_a]$ есть оператор орбитального момента электрона, а суммирование по всем электронам дает оператор $\hbar\widehat{\mathbf{L}}$ полного орбитального момента атома. Таким образом,

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \mu_B(\mathbf{L} + 2\widehat{\mathbf{S}})\mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2}\sum_a[\mathbf{H}\mathbf{r}_a]^2 \qquad (113.2)$$

(μ_B — магнетон Бора). Оператор

$$\widehat{\mu}_{\text{ат}} = -\mu_B(\widehat{\mathbf{L}} + 2\widehat{\mathbf{S}}) \qquad (113.3)$$

можно рассматривать как оператор «собственного» магнитного момента атома, которым он обладает в отсутствие поля.

Внешнее магнитное поле расщепляет атомные уровни, снимая вырождение по направлениям полного момента (*эффект Зеемана*). Определим энергию этого расщепления для атомных уровней, характеризующихся определенными значениями квантовых чисел J, L, S (т. е. предполагая для уровней случай LS-связи — см. § 72).

Будем считать магнитное поле настолько слабым, что $\mu_B H$ мало по сравнению с расстояниями между уровнями энергии атома, в том числе по сравнению с интервалами тонкой структуры уровней. Тогда второй и третий члены в (113.2) можно рассматривать как возмущение, причем невозмущенными уровнями являются отдельные компоненты мультиплетов. В первом приближении третьим членом, квадратичным по полю, можно пренебречь по сравнению с линейным вторым членом.

В этом приближении энергия расщепления ΔE определяется средними значениями возмущения в состояниях (невозмущенных), отличающихся значениями проекции полного момента на направление поля. Выбрав это направление в качестве оси z, имеем

$$\Delta E = \mu_B H(\overline{L}_z + 2\overline{S}_z) = \mu_B H(\overline{J}_z + \overline{S}_z). \qquad (113.4)$$

Среднее значение $\overline{J}_z$ совпадает просто с заданным собственным значением $J_z = M_J$. Среднее же значение $\overline{S}_z$ можно найти следующим образом с помощью «поэтапного» усреднения (ср. § 72).

Усредним сначала оператор $\widehat{\mathbf{S}}$ по состоянию атома с заданными значениями S, L и J, но не M_J. Усредненный таким образом оператор $\overline{\widehat{\mathbf{S}}}$ может быть «направлен» лишь вдоль $\widehat{\mathbf{J}}$ — единственного сохраняющегося «вектора», характеризующего свободный атом. Поэтому можно написать

$$\overline{\mathbf{S}} = \text{const} \cdot \mathbf{J}.$$

В таком виде, однако, это равенство имеет лишь условный смысл, поскольку три компоненты вектора $\mathbf{J}$ не могут иметь одновременно определенных значений. Буквальный же смысл имеет его z-проекция

$$\overline{S}_z = \text{const} \cdot J_z = \text{const} \cdot M_J$$

и равенство

$$\overline{\mathbf{SJ}} = \text{const} \cdot \mathbf{J}^2 = \text{const} \cdot J(J+1),$$

получающиеся умножением обеих его частей на $\mathbf{J}$. Внеся сохраняющийся вектор $\mathbf{J}$ под знак среднего, пишем $\overline{\mathbf{SJ}} = \overline{\mathbf{SJ}}$. Среднее же значение $\overline{\mathbf{SJ}}$ совпадает с собственным значением

$$\mathbf{SJ} = \frac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)],$$

которому оно равно в состоянии с определенными значениями $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$ (ср. (31.4)). Определив const из второго равенства и подставив в первое, имеем, таким образом,

$$\overline{S}_z = M_J \frac{\mathbf{JS}}{\mathbf{J}^2}. \tag{113.5}$$

Собрав полученные выражения и подставив в (113.4), находим следующее окончательное выражение для энергии расщепления:

$$\Delta E = \mu_B g M_J H, \tag{113.6}$$

где

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \tag{113.7}$$

есть так называемый *множитель Ланде* или *гиромагнитный множитель*. Отметим, что $g = 1$, если спин отсутствует ($S = 0$, так что $J = L$), и $g = 2$, если $L = 0$ (так что $J = S$)[1].

[1]) Расщепление, описываемое общей формулой (113.6), (113.7), иногда называют аномальным эффектом Зеемана. Это неудачное название возникло исторически в связи с тем, что до открытия спина электрона считался нормальным эффект, описываемый формулой (113.6) с $g = 1$.

Формула (113.6) дает различные значения энергии для всех $2J+1$ значений $M_J = -J, -J+1, \ldots, J$. Другими словами, магнитное поле полностью снимает вырождение уровней по направлениям момента — в противоположность электрическому полю, оставлявшему нерасщепленными уровни с $M_J = \pm|M_J|$ (§ 76)[1]). Отметим, однако, что линейное расщепление, определяемое формулой (113.6), отсутствует, если $g = 0$ (что возможно и при $J \neq 0$, например, для состояния ${}^4D_{1/2}$).

Мы видели в § 76, что существует связь между сдвигом уровня энергии атома в электрическом поле и его средним электрическим дипольным моментом. Аналогичная связь существует и в магнитном случае. Потенциальная энергия системы зарядов в классической теории дается выражением $-\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}$, где $\boldsymbol{\mu}$ — магнитный момент системы. В квантовой теории она заменяется соответствующим оператором, так что гамильтониан системы

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 - \widehat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{H} = \widehat{H}_0 - \widehat{\mu}_z H.$$

Применив теперь формулу (11.16) (с полем H в качестве параметра λ), найдем, что среднее значение магнитного момента

$$\overline{\mu}_z = -\frac{\partial \Delta E}{\partial H}, \tag{113.8}$$

где ΔE — сдвиг уровня энергии данного состояния атома. Подставив сюда (113.6), мы видим, что атом в состоянии с определенным значением M_J проекции момента на некоторое направление z обладает средним магнитным моментом в том же направлении:

$$\overline{\mu}_z = -\mu_B g M_J. \tag{113.9}$$

Если атом не обладает ни спином, ни орбитальным моментом ($S = L = 0$), то второй член в (113.2) не дает смещения уровня ни в первом, ни в более высоких приближениях (так как все матричные элементы от $\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$ исчезают). Поэтому весь эффект связан в этом случае с третьим членом в (113.2) и в первом приближении теории возмущений смещение уровня равно среднему значению

$$\Delta E = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a \overline{[\mathbf{H}\mathbf{r}_a]^2}. \tag{113.10}$$

[1]) Рассуждения, примененные в этой связи в § 76 к электрическому случаю, для магнитного поля не годятся. Дело в том, что $\mathbf{H}$ — аксиальный вектор и потому меняет знак при отражении в плоскости, проходящей через его направление. Поэтому состояния, получающиеся друг из друга в результате этой операции, относятся по существу к атому в различных полях.

Написав $[\mathbf{H}\mathbf{r}_a]^2 = H^2 r_a^2 \sin^2\theta$, где θ — угол между $\mathbf{r}_a$ и $\mathbf{H}$, и усреднив по направлениям $\mathbf{r}_a$, получим: $\overline{\sin^2\theta} = 1 - \overline{\cos^2\theta} = 2/3$ (волновая функция состояния с $L = S = 0$ сферически-симметрична и потому усреднение по направлениям производится независимо от усреднения по расстояниям r_a). Таким образом,

$$\Delta E = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \sum_a \overline{r_a^2}. \tag{113.11}$$

Магнитный момент, вычисленный по формуле (113.8), будет теперь пропорционален величине поля (атом с $L = S = 0$ в отсутствие поля магнитным моментом, конечно, не обладает). Написав его в виде χH, мы можем рассматривать коэффициент χ как магнитную восприимчивость атома. Для нее получим следующую *формулу Ланжевена* (*P. Langevin*, 1905):

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_a \overline{r_a^2}. \tag{113.12}$$

Эта величина отрицательна, т. е. атом диамагнитен [1]).

Если же $J = 0$, но $S = L \neq 0$, то линейное по полю смещение уровня тоже отсутствует, но квадратичный эффект второго приближения от возмущения $-\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{ат}}\mathbf{H}$ превышает эффект (113.11) [2]). Это связано с тем, что, согласно общей формуле (38.10), поправка к собственному значению энергии во втором приближении определяется суммой выражений, в знаменателе которых стоят разности невозмущенных уровней энергии — в данном случае интервалы тонкой структуры уровня, являющиеся малыми величинами. В § 38 было отмечено, что поправка второго приближения к нормальному уровню всегда отрицательна. Поэтому магнитный момент в нормальном состоянии будет величиной положительной, т. е. атом, находящийся в нормальном состоянии с $J = 0$, $L = S \neq 0$, парамагнитен (*J. H. van Vleck*, 1928).

В сильных магнитных полях, когда $\mu_0 H$ сравнимо с интервалами тонкой структуры или превышает их, расщепление уровней отклоняется от предсказываемого формулами (113.6), (113.7); это явление называют *эффектом Пашена–Бака.*

---

[1]) Упомянем, что для вычисления среднего квадрата расстояния электронов от ядра нельзя пользоваться моделью Томаса–Ферми. Хотя интеграл $\int nr^2\,dr$ с плотностью Томаса–Ферми $n(r)$ и сходится, но он сходится слишком медленно, в связи с чем получающиеся значения сильно отличаются от эмпирических.

[2]) При $S = L \neq 0$ недиагональные матричные элементы от L_z, S_z для переходов $S, L, J \to S, L, J \pm 1$, вообще говоря, отличны от нуля.

Вычисление энергии расщепления весьма просто в случае, когда зеемановское расщепление велико по сравнению с интервалами тонкой структуры, но, конечно, по-прежнему, мало по сравнению с расстояниями между различными мультиплетами (так что в гамильтониане (113.2) можно по-прежнему пренебречь третьим членом по сравнению со вторым). Другими словами, энергия в магнитном поле значительно превышает взаимодействие спин — орбита[1]). Поэтому в первом приближении можно этим воздействием пренебречь. Тогда сохраняется не только проекция полного момента, но и проекции M_L и M_S орбитального момента и спина, так что расщепление определяется формулой

$$\Delta E = \mu_B H(M_L + 2M_S). \tag{113.13}$$

Мультиплетное расщепление накладывается на расщепление в магнитном поле. Оно определяется средним значением оператора $A\widehat{\mathbf{LS}}$ (72.4) по состоянию с данными M_L, M_S (мы рассматриваем мультиплетное расщепление, связанное со взаимодействием спин — орбита). При заданном значении одной из компонент момента средние значения двух других равны нулю. Поэтому $\overline{\mathbf{LS}} = M_L M_S$, так что в следующем приближении энергия уровней определяется формулой

$$\Delta E = \mu_B H(M_L + 2M_S) + AM_L M_S. \tag{113.14}$$

Вычисление зеемановского расщепления в общем случае произвольного (не LS) типа связи невозможно. Можно лишь утверждать, что расщепление (в слабом поле) линейно по полю и пропорционально проекции M_J полного момента, т. е. имеет вид

$$\Delta E = \mu_B g_{nJ} H M_J, \tag{113.15}$$

где g_{nJ} — некоторые коэффициенты, характерные для данного терма (буквой n обозначаем совокупность квантовых чисел, кроме J, характеризующих терм). Хотя эти коэффициенты, каждый в отдельности, и не могут быть вычислены, оказывается возможным получить полезную в применениях формулу, определяющую их сумму, взятую по всем возможным состояниям атома с данной электронной конфигурацией и данным полным моментом.

По определению,

$$g_{nJ} M_J = \langle nJM_J | L_z + 2S_z | nJM_J \rangle.$$

[1]) Для промежуточных случаев, когда влияние магнитного поля сравнимо со взаимодействием спин — орбита, вычисление расщепления в общем виде невозможно (для случая $S = 1/2$ расчет приведен в задаче 1).

Величины же $g_{SLJ}M_J$ (где g_{SLJ} — множитель Ланде (113.7), отвечающий LS-связи) являются диагональными матричными элементами

$$g_{SLJ}M_J = \langle SLJM_J|L_z + 2S_z|SLM_J\rangle,$$

вычисленными по другой полной системе волновых функций. Функции каждой из этих систем получаются из другой системы линейным унитарным преобразованием. Но такое преобразование оставляет неизменной сумму диагональных элементов матрицы (§ 12). Отсюда следует, что

$$\sum_n g_{nJ}M_J = \sum_{SL} g_{SLJ}M_J,$$

или, поскольку g_{nJ} и g_{SLJ} от M_J не зависят,

$$\sum_n g_{nJ} = \sum_{SL} g_{SLJ}. \tag{113.16}$$

Суммирование производится по всем состояниям с данным значением J, которые возможны для данной электронной конфигурации. Это и есть искомое соотношение.

Задачи

1. Определить расщепление терма с $S = 1/2$ при эффекте Пашена–Бака.

Решение. Магнитное поле и взаимодействие спин–орбита должны учитываться в теории возмущений одновременно, т. е. оператор возмущения имеет вид [1])

$$\widehat{V} = A\widehat{\mathbf{L}}\widehat{\mathbf{S}} + \mu_B(\widehat{L}_z + 2\widehat{S}_z)H.$$

В качестве исходных волновых функций нулевого приближения мы выберем функции, соответствующие состояниям с определенными значениями $L, S = 1/2$, M_L, M_S (L задано, $M_L = -L, \ldots, L$; $M_S = \pm 1/2$). В возмущенных состояниях сохраняется лишь сумма $M \equiv M_J = M_L + M_S$ ($\widehat{V}$ коммутативно с $\widehat{J}_z$), так что компонентам расщепленного терма можно приписывать определенные значения M.

Значения $M = \pm(L + 1/2)$ могут быть осуществлены лишь одним способом — соответственно с $|M_L M_S\rangle = |L\,1/2\rangle$ и $|-L, -1/2\rangle$. Поэтому поправки к энергии состояний с этими M равны просто диагональным матричным элементам $\langle M_L M_S|V|M_L M_S\rangle$ с указанными значениями $|M_L M_S\rangle$. Остальные значения M могут быть осуществлены двумя способами: $|M - 1/2, 1/2\rangle$ и $|M + 1/2, -1/2\rangle$. Каждому M соответствуют здесь два различных значения энергии, определяющихся из секулярного уравнения, составленного из матричных элементов для переходов между этими двумя состояниями.

[1]) Мы не пишем в $\widehat{V}$ члена, пропорционального $(\widehat{\mathbf{L}}\widehat{\mathbf{S}})^2$ (взаимодействие спин–спин). Надо, однако, иметь в виду, что для спина $S = 1/2$ выражение $(\widehat{\mathbf{L}}\widehat{\mathbf{S}})^2$, в силу специфических свойств матриц Паули (см. § 55), сводится к выражению $\widehat{\mathbf{L}}\widehat{\mathbf{S}}$ и поэтому включено в написанную формулу.

Матричные элементы от $\mathbf{LS}$ вычисляются непосредственным перемножением матриц $\langle M_L|\mathbf{L}|M'_L\rangle$ и $\langle M_S|\mathbf{S}|M'_S\rangle$ и равны

$$\langle M_L M_S|\mathbf{LS}|M_L M_S\rangle = M_L M_S,$$

$$\langle M+1/2,-1/2|\mathbf{LS}|M-1/2,1/2\rangle = \langle M-1/2,1/2|\mathbf{LS}|M+1/2,-1/2\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{(L+M+1/2)(L-M+1/2)}.$$

В отсутствие магнитного поля терм представляет собой дублет с расстоянием между компонентами $\varepsilon = A(L+1/2)$ (см. (72.6)). Выберем нижний из этих уровней в качестве начала отсчета энергии. Тогда окончательные формулы для уровней в магнитном поле имеют вид

$$E = \varepsilon \pm \mu_B H(L+1) \text{ при } M = \pm(L+1/2),$$

$$E^{\pm} = \frac{\varepsilon}{2} + \mu_B HM \pm \left[\frac{1}{4}(\varepsilon^2+\mu_B^2 H^2) + \frac{\mu_B HM\varepsilon}{2L+1}\right]^{1/2}$$

при $M = L-1/2,\ldots,-(L-1/2)$.

При $\mu_B H/\varepsilon \ll 1$ получается

$$E^+ = \varepsilon + \mu_B HM\frac{2(L+1)}{2L+1}, \quad E^- = \mu_B HM\frac{2L}{2L+1}$$

в согласии с формулами (113.6), (113.7) (в которых надо положить $S=1/2$, $J = L\pm 1/2$). При $\mu_B H/\varepsilon \gg 1$

$$E^{\pm} = \mu_B H(M\pm 1/2) + \frac{\varepsilon}{2} \pm \frac{M\varepsilon}{2L+1}$$

в согласии с (113.14).

2. Определить зеемановское расщепление термов двухатомной молекулы в случае *a*.

Р е ш е н и е. Магнитный момент, происходящий от движения ядер, очень мал по сравнению с магнитным моментом электронов. Поэтому возмущение от магнитного поля для молекулы надо писать, как для системы электронов, т. е. по-прежнему в виде $\widehat{V} = \mu_B \mathbf{H}(\widehat{\mathbf{L}}+2\widehat{\mathbf{S}})$, где $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$ — электронные орбитальный и спиновый моменты.

Усредняя возмущение по электронному состоянию, получим в случае *a*

$$\mu_B H n_z(\Lambda+2\Sigma) = \mu_B H n_z(2\Omega-\Lambda).$$

Среднее значение от n_z по вращению молекулы есть диагональный матричный элемент

$$\langle JM|n_z|JM\rangle = \frac{\Omega M}{J(J+1)},$$

где $M \equiv M_J$ (матричный элемент вычисляется по приведенному матричному элементу, даваемому формулой (87.4) с заменой $K,\Lambda \to J,\Omega$).

Таким образом, искомое расщепление равно

$$\Delta E = \mu_B HM\frac{\Omega(2\Omega-\Lambda)}{J(J+1)}.$$

3. То же в случае *b*.

Р е ш е н и е. Диагональные матричные элементы $\langle \Lambda KJ|V|\Lambda KJ\rangle$, определяющие искомое расщепление, можно было бы вычислить по общим правилам, изложенным в § 87. Однако проще произвести вычисление более наглядным образом. Усредняя оператор возмущения по орбитальному и электронному состояниям, получим

$$\mu_B H(\Lambda n_z + 2\widehat{S}_z)$$

(оператор спина этим усреднением не затрагивается). Далее, усредняем по вращению молекулы (среднее значение от n_z определяется с помощью (87.4)):

$$\mu_B H\left(\frac{\Lambda^2}{K(K+1)}\widehat{K}_z + 2\widehat{S}_z\right).$$

Наконец, усредняем по спиновой волновой функции; после полного усреднения средние значения векторов могут быть направлены лишь по единственному сохраняющемуся вектору полного момента $\mathbf{J}$. Поэтому получаем (ср. (113.5))

$$\frac{\mu_B H}{J(J+1)}\left[\frac{\Lambda^2}{K(K+1)}(\mathbf{KJ}) + 2(\mathbf{SJ})\right] M$$

($M \equiv M_J$) или окончательно

$$\Delta E = \frac{\mu_B}{J(J+1)}\left\{\frac{\Lambda^2}{2K(K+1)}[J(J+1)+K(K+1)-S(S+1)]+\right.$$
$$\left.+\,[J(J+1)-K(K+1)+S(S+1)]\right\} HM.$$

4. Диамагнитный атом находится во внешнем магнитном поле. Определить напряженность индуцированного магнитного поля в центре атома.

Р е ш е н и е. При $S = L = 0$ линейное по полю возмущение в гамильтониане вообще отсутствует, и потому в волновой функции атома отсутствует поправка первого порядка по магнитному полю. Индуцированное внешним магнитным полем изменение $\mathbf{j}'$ электронного тока в атоме связано (в том же первом приближении по H) лишь с добавлением члена $(|e|/mc)\mathbf{A}$ к операторам скорости электронов. Поэтому имеем [1])

$$\mathbf{j}' = -\rho\frac{e^2}{mc}\mathbf{A} = -\rho\frac{e^2}{2mc}[\mathbf{Hr}], \tag{1}$$

где ρ — электронная плотность в атоме. Напряженность магнитного поля, создаваемая этим добавочным током в центре атома, есть

$$\mathbf{H}_{\text{инд}} = \frac{1}{c}\int\frac{[\mathbf{rj}']}{r^3}\,dV$$

(ср. ниже (121.8)). Подставив сюда (1) и произведя под знаком интеграла усреднение по направлениям $\mathbf{r}$, получим

$$\mathbf{H}_{\text{инд}} = -\frac{e^2}{3mc^2}\mathbf{H}\int\frac{\rho}{r}\,dV = \frac{e}{3mc^2}\varphi_e(0)\mathbf{H}, \tag{2}$$

где $\varphi_e(0)$ — потенциал поля, создаваемого электронной оболочкой атома в его центре.

В модели Томаса–Ферми $\varphi_e(0) = -1,80Z^{4/3}me^3/\hbar^2$ (см. (70.8)), так что

$$\mathbf{H}_{\text{инд}} = -0,60\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 Z^{4/3}\mathbf{H} = -3,2\cdot 10^{-5}Z^{4/3}\mathbf{H}.$$

[1]) Это выражение соответствует ларморовой прецессии электронной оболочки атома вокруг направления внешнего магнитного поля (см. II, § 45).

§ 114. Спин в переменном магнитном поле

Рассмотрим электрически нейтральную частицу, обладающую магнитным моментом и находящуюся в однородном, но переменном (во времени) магнитном поле. Речь может идти как об элементарной (например, нейтрон), так и о сложной (атом) частице. Магнитное поле предполагается настолько слабым, что магнитная энергия частицы в поле мала по сравнению с интервалами между ее уровнями энергии. Тогда можно рассматривать движение частицы как целого при заданном ее внутреннем состоянии.

Пусть $\widehat{\mathbf{s}}$ есть оператор «собственного» момента частицы — спина для элементарной частицы или полного момента $\mathbf{J}$ для атома. Оператор магнитного момента представим в виде (111.1). Гамильтониан для движения нейтральной частицы как целого записывается в форме

$$\widehat{H} = -\frac{\mu}{s}\,\widehat{\mathbf{s}}\mathbf{H} \tag{114.1}$$

(выписана лишь та часть гамильтониана, которая зависит от спина).

В однородном поле этот оператор не содержит явно координат[1]). Поэтому волновая функция частицы распадается на произведение координатной и спиновой функций. Из них первая есть просто волновая функция свободного движения; нас интересует ниже только спиновая часть. Покажем, что задача о частице с произвольным моментом s может быть сведена к более простой задаче о движении частицы со спином $1/2$ (*E. Majorana*). Для этого достаточно воспользоваться приемом, который мы уже применили в § 57. Именно, вместо одной частицы со спином s можно формально ввести систему из $2s$ «частиц» со спином $1/2$. Оператор $\widehat{\mathbf{s}}$ при этом представляется в виде суммы $\sum \widehat{\mathbf{s}}_a$ операторов спина этих «частиц», а волновая функция — в виде произведения $2s$ спиноров первого ранга. Гамильтониан (114.1) распадается тогда на сумму $2s$ независимых гамильтонианов:

$$\widehat{H} = \sum_a \widehat{H}_a, \quad \widehat{H}_a = -\frac{\mu}{s}\mathbf{H}\widehat{\mathbf{s}}_a, \tag{114.2}$$

[1]) Эти рассуждения можно применить также и к случаю, когда какая-либо частица (в том числе и заряженная) движется в неоднородном магнитном поле, причем ее движение можно считать квазиклассическим. Тогда магнитное поле, меняющееся по мере передвижения частицы вдоль ее траектории, можно рассматривать просто как функцию времени и применять к изменению спиновой волновой функции те же уравнения.

так что движение каждой из $2s$ «частиц» определяется независимо от других. После того как это сделано, достаточно снова ввести компоненты произвольного симметричного спинора ранга $2s$ вместо произведений компонент $2s$ спиноров первого ранга.

Задачи

1. Определить спиновую волновую функцию нейтральной частицы со спином $1/2$, находящейся в однородном магнитном поле, постоянном по направлению, но меняющемся по величине по произвольному закону $H(t)$.

Решение. Волновой функцией будет спинор ψ^ν, удовлетворяющий волновому уравнению

$$i\hbar\dot{\psi}^\nu = -2\mu\widehat{\mathbf{Hs}}\psi^\nu. \tag{1}$$

Выбирая направление поля в качестве оси z, переписываем это уравнение в спинорных компонентах

$$i\hbar\dot{\psi}^1 = -\mu H\psi^1, \quad i\hbar\dot{\psi}^2 = \mu H\psi^2.$$

Отсюда

$$\psi^1 = c_1 \exp\left(\frac{i\mu}{\hbar}\int H\,dt\right),$$

$$\psi^2 = c_2 \exp\left(-\frac{i\mu}{\hbar}\int H\,dt\right).$$

Постоянные c_1, c_2 должны быть определены из начальных условий и условия нормировки $|\psi^1|^2 + |\psi^2|^2 = 1$.

2. То же в однородном магнитном поле, постоянном по величине, но с направлением, равномерно вращающимся (с угловой скоростью ω) вокруг оси z, образуя с ней угол θ.

Решение. Магнитное поле имеет составляющие

$$H_x = H\sin\theta\cos\omega t, \quad H_y = H\sin\theta\sin\omega t, \quad H_z = H\cos\theta,$$

и из (1) получим систему уравнений:

$$\dot{\psi}^1 = i\omega_H(\cos\theta\cdot\psi^1 + \sin\theta\cdot e^{-i\omega t}\psi^2),$$
$$\dot{\psi}^2 = i\omega_H(\sin\theta\cdot e^{i\omega t}\psi^1 - \cos\theta\cdot\psi^2),$$

где $\omega_H = \mu H/\hbar$. Подстановка

$$\psi^1 = e^{-i\omega t/2}\varphi^1, \quad \psi^2 = e^{i\omega t/2}\varphi^2$$

приводит эти уравнения к системе линейных уравнений с постоянными коэффициентами, решая которые, получим

$$\psi^1 = e^{-i\omega t/2}(c_1 e^{i\Omega t/2} + c_2 e^{-i\Omega t/2}),$$

$$\psi^2 = 2\omega_H\sin\theta e^{i\omega t/2}\left[\frac{c_1}{\Omega+\omega+2\omega_H\cos\theta}e^{i\Omega t/2} - \frac{c_2}{\Omega-\omega-2\omega_H\cos\theta}e^{-i\Omega t/2}\right],$$

где

$$\Omega = \sqrt{(\omega+2\omega_H\cos\theta)^2 + 4\omega_H^2\sin^2\theta}.$$

§ 115. Плотность тока в магнитном поле

Выведем квантовомеханическое выражение для плотности тока при движении заряженной частицы в магнитном поле.

Будем исходить из формулы [1])

$$\delta H = -\frac{1}{c}\int \mathbf{j}\delta\mathbf{A}\, dV, \tag{115.1}$$

определяющей изменение функции Гамильтона распределенных в пространстве зарядов при варьировании векторного потенциала [2]). В квантовой механике ее надо применять к среднему значению гамильтониана заряженной частицы:

$$\overline{H} = \int \Psi^* \left[\frac{1}{2m}\Big(\widehat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\Big)^2 - \frac{\mu}{s}\mathbf{H}\widehat{\mathbf{s}}\right]\Psi\, dV. \tag{115.2}$$

Произведя варьирование и имея в виду, что $\delta\mathbf{H} = \operatorname{rot}\delta\mathbf{A}$, находим

$$\delta\overline{H} = \int \Psi^* \left[-\frac{e}{2mc}(\widehat{\mathbf{p}}\delta\mathbf{A} + \delta\mathbf{A}\widehat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{mc^2}\mathbf{A}\delta\mathbf{A}\right]\Psi\, dV - \\ - \frac{\mu}{s}\int \operatorname{rot}\delta\mathbf{A}\cdot\Psi^*\widehat{\mathbf{s}}\Psi\, dV. \tag{115.3}$$

Член с $\widehat{\mathbf{p}}\delta\mathbf{A}$ преобразуем, интегрируя по частям:

$$\int \Psi^*\widehat{\mathbf{p}}\delta\mathbf{A}\Psi\, dV = -i\hbar\int \Psi^*\nabla(\delta\mathbf{A}\Psi)\, dV = i\hbar\int \delta\mathbf{A}\Psi\nabla\Psi^*\, dV$$

(интеграл по бесконечно удаленной поверхности, как обычно, исчезает). Интегрирование по частям производим также и в последнем члене в (115.3), воспользовавшись известной формулой векторного анализа

$$\mathbf{a}\operatorname{rot}\mathbf{b} = -\operatorname{div}[\mathbf{ab}] + \mathbf{b}\operatorname{rot}\mathbf{a}.$$

---

[1]) В этом параграфе $\mathbf{j}$ будет обозначать плотность электрического тока: плотность потока частиц, умноженную на их заряд e.

[2]) Функция Лагранжа для заряда в магнитном поле содержит член $(e/c)\mathbf{vA}$ или, представляя заряд распределенным по пространству, $(1/c)\int \mathbf{jA}\, dV$. Изменение функции Лагранжа при варьировании $\mathbf{A}$, следовательно, равно

$$\delta L = \frac{1}{c}\int \mathbf{j}\delta\mathbf{A}\, dV.$$

Бесконечно же малое изменение функции Гамильтона равно взятому с обратным знаком изменению функции Лагранжа (см. I, § 40).

Интеграл от члена с div исчезает, так что остается

$$\int \Psi^* \hat{\mathbf{s}} \Psi \operatorname{rot} \delta\mathbf{A}\, dV = \int \delta\mathbf{A} \operatorname{rot}(\Psi^* \hat{\mathbf{s}} \Psi)\, dV.$$

В результате окончательно получаем

$$\delta\overline{H} = -\frac{ie\hbar}{2mc} \int \delta\mathbf{A}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi)\, dV + \\ + \frac{e^2}{mc^2} \int \mathbf{A}\delta\mathbf{A}\Psi\Psi^*\, dV - \frac{\mu}{s} \int \delta\mathbf{A} \operatorname{rot}(\Psi^* \hat{\mathbf{s}} \Psi)\, dV.$$

Сравнив с (115.1), находим следующее выражение для плотности тока:

$$\mathbf{j} = \frac{ie\hbar}{2m}[(\nabla\Psi^*)\Psi - \Psi^*\nabla\Psi] - \frac{e^2}{mc}\mathbf{A}\Psi^*\Psi + \frac{\mu}{s} c \operatorname{rot}(\Psi^* \hat{\mathbf{s}} \Psi). \quad (115.4)$$

Подчеркнем, что хотя это выражение и содержит в явном виде секторный потенциал, оно, как и следовало, вполне однозначно. В этом легко убедиться прямым вычислением, заметив, что одновременно с калибровочным преобразованием векторного потенциала, согласно (111.8), надо произвести также и преобразование волновой функции согласно (111.9).

Легко проверить также, что ток (115.4) вместе с плотностью зарядов $\rho = e|\Psi|^2$ удовлетворяет, как и следовало, уравнению непрерывности

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

Последний член в (115.4) дает вклад в плотность тока, происходящий от магнитного момента частицы. Он имеет вид $c \operatorname{rot}\mathbf{m}$, где

$$\mathbf{m} = \frac{\mu}{s}\Psi^* \hat{\mathbf{s}} \Psi = \Psi^* \hat{\mu} \Psi \quad (115.5)$$

есть пространственная плотность магнитного момента.

Выражение (115.4) представляет собой среднее значение плотности тока. Его можно рассматривать как диагональный матричный элемент некоторого оператора — оператора плотности тока $\hat{\mathbf{j}}$. Этот оператор проще всего записать в представлении вторичного квантования, что сводится к замене Ψ и Ψ^* операторами $\hat{\Psi}$ и $\hat{\Psi}^+$ (причем, согласно общему правилу, Ψ^+ должен стоять в каждом члене слева от Ψ). Можно определить и недиагональные матричные элементы этого оператора:

$$\mathbf{j}_{nm} = \frac{ie\hbar}{2m}[(\nabla\Psi_n^*)\Psi_m - \Psi_n^*\nabla\Psi_m] - \frac{e^2}{mc}\mathbf{A}\Psi_n^*\Psi_m + \frac{\mu}{s} c \operatorname{rot}(\Psi_n^* \hat{\mathbf{s}} \Psi_m). \quad (115.6)$$

ГЛАВА XVI

СТРУКТУРА АТОМНОГО ЯДРА

§ 116. Изотопическая инвариантность

В настоящее время еще не существует законченной теории так называемых *ядерных сил* — сил, действующих между ядерными частицами (*нуклонами*) и удерживающих их вместе в составе атомного ядра. В связи с этим при описании ядерных сил приходится пока в значительно большей степени апеллировать к опыту, чем это было бы необходимо при наличии последовательной теории.

Два относящихся к нуклонам типа частиц отличаются, прежде всего, своими электрическими свойствами, поскольку протоны (p) имеют положительный заряд, а нейтроны (n) электрически нейтральны. В то же время те и другие имеют одинаковый спин 1/2, а их массы почти равны (масса протона составляет 1836,1, нейтрона — 1838,6 электронных масс). Это сходство оказывается не случайным. Несмотря на различие в электрических свойствах, протон и нейтрон являются частицами, очень похожими друг на друга, и это сходство имеет фундаментальное значение.

Оказывается, что если отвлечься от относительно слабых электрических сил, то силы взаимодействия двух протонов очень похожи на силы, действующие между двумя нейтронами. Это свойство называют *зарядовой симметрией* ядерных сил[1]).

С точностью до соблюдения этой симметрии можно, в частности, утверждать, что системы двух протонов (pp) и двух нейтронов (nn) обладают одинаковыми по своим свойствам состояниями. При этом, разумеется, существенно, что как протоны, так и нейтроны подчиняются одинаковой статистике (статистике Ферми), и потому для систем pp и nn допустимы лишь состояния с одинаковой симметрией волновых функций $\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2)$ — антисимметричные по отношению к одновременной перестановке координат и спинов частиц.

[1]) Оно проявляется, в частности, в близости свойств (энергии связи, энергетического спектра и т. п.) так называемых зеркальных ядер, т. е. ядер, отличающихся друг от друга заменой всех протонов нейтронами и наоборот.

Зарядовая симметрия оказывается, однако, лишь одним из проявлений еще более глубокого физического сходства между протоном и нейтроном, получившим название *изотопической инвариантности*[1]). Эта более глубокая закономерность приводит к существованию аналогии не только между системами pp и nn (получающимися друг из друга заменой всех протонов на нейтроны и наоборот), но и системой pn, состоящей из различных частиц. Разумеется, полной аналогии здесь вообще не может быть, поскольку возможные состояния системы pn, как состоящей из нетождественных частиц, во всяком случае не должны ограничиваться состояниями с антисимметричными волновыми функциями. Оказывается, однако, что среди возможных состояний системы pn имеются состояния, с большой точностью совпадающие по своим свойствам с состояниями систем двух одинаковых нуклонов[2]); эти состояния описываются, естественно, антисимметричными волновыми функциями (остальные же состояния системы pn описываются симметричными волновыми функциями и отсутствуют у систем pp и nn).

Изотопическая инвариантность, как и зарядовая симметрия, справедлива лишь при условии пренебрежения электромагнитным взаимодействием. Другим источником ее приближенности является отличие, хотя и небольшое, в массах нейтрона и протона; точное соблюдение симметрии между нейтронами и протонами подразумевало бы, разумеется, точное совпадение их масс[3]).

Для описания изотопической инвариантности можно ввести удобный формальный аппарат. Мы перейдем к нему естественным образом, если заметим, что изотопическая инвариантность сводится к установлению возможности классифицировать состояния системы нуклонов по симметрии ее координатно-спиновых волновых функций ψ, вне зависимости от того, к какому из двух типов относятся нуклоны. Поэтому искомый аппарат должен дать возможность ввести для характеристики состояний системы новое квантовое число, задание которого однозначно определяло бы симметрию функций ψ. Но с аналогичной ситуацией мы уже имели дело в связи со свойствами системы частиц со спином $1/2$. Именно, мы видели (см. § 63), что задание полного спина S такой системы однозначно определяет симметрию

[1]) В литературе для этой инвариантности используется также название *изобарической*.

[2]) Это было показано на основе анализа экспериментальных данные о рассеянии нейтронов и протонов на протонах *Брейтом, Кондоном* и *Презентом* (*O. Breit, E. U. Condon, R. D. Present*, 1936).

[3]) Надо думать, что в действительности эта разница в массах нейтрона и протона тоже имеет электромагнитное происхождение.

ее координатной волновой функции φ, вне зависимости от того, какие из двух возможных значений $(\pm 1/2)$ имеют проекции σ спинов каждой из частиц.

Естественно поэтому, что для формального описания изотопической инвариантности надо рассматривать нейтрон и протон как два различных *зарядовых состояния* одной и той же частицы (нуклона), отличающихся значением проекции нового вектора τ, по своим формальным свойствам аналогичного вектору спина $1/2$. Эта новая величина, которую принято называть *изотопическим спином* (или просто *изоспином*)[1], является вектором в некотором вспомогательном «изотопическом пространстве» $\xi\eta\zeta$ (не имеющем, разумеется, ничего общего с реальным пространством).

Проекция изотопического спина нуклона на ось ζ может иметь лишь два значения $\tau_\zeta = \pm 1/2$. Значение $+1/2$ условно приписывается протону, а значение $-1/2$ — нейтрону[2]). Изоспины нескольких нуклонов складываются в полный изоспин системы по правилам сложения обычных спинов. При этом ζ-компонента полного изоспина системы равна сумме значений $\boldsymbol{\tau}_\zeta$ всех составляющих ее частиц. Для ядра с числом протонов (т. е. атомным номером) Z, числом нейтронов N и массовым числом $A = Z + N$ имеем

$$T_\zeta = \sum \tau_\zeta = \frac{Z - N}{2} = Z - \frac{A}{2}, \tag{116.1}$$

т. е. T_ζ определяет, при заданном числе нуклонов, полный заряд системы. Ясно поэтому, что имеет место строгое сохранение величины T_ζ, выражающее собой просто сохранение заряда.

Абсолютная же величина полного изотопического спина системы T определяет симметрию «зарядовой части» ω волновой функции системы, подобно тому, как полный спин S определяет симметрию спиновой волновой функции. Тем самым она определяет и симметрию координатно-спиновой (т. е. обычной) волновой функции ψ, поскольку полная волновая функция системы нуклонов (т. е. произведение $\psi\omega$) должна иметь определенную симметрию: как и для всяких фермионов, она должна быть антисимметричной по отношению к одновременной перестановке координат, спинов и «зарядовых переменных» τ_ζ частиц. Поэтому наличие определенной симметрии у волновых функций ψ

[1]) Она была введена *Гейзенбергом* (1932) и применена к описанию изотопической инвариантности *Кассеном* и *Кондоном* (*B. Cassen, E. U. Condon*, 1936).

[2]) В литературе используется также и обратное определение.

любой системы нуклонов как раз и выражается в излагаемой схеме сохранением величины T.

Можно также сказать, другими словами, что изотопическая инвариантность означает инвариантность свойств системы относительно любых поворотов в изотопическом пространстве. Состояния, отличающиеся лишь значением T_ζ (при заданных значениях T и остальных квантовых чисел), одинаковы по своим свойствам. В частности, зарядовая симметрия — инвариантность свойств системы относительно замены всех нейтронов протонами и наоборот, — являющаяся частным случаем изотопической инвариантности, описывается при этом как инвариантность относительно одновременного изменения знака всех τ_ζ, т. е. относительно поворота в изопространстве на угол 180° вокруг оси, лежащей в плоскости $\xi\eta$.

Отметим также, что очевидное нарушение изотопической инвариантности кулоновым взаимодействием видно в рассматриваемой схеме и формально: кулоново взаимодействие зависит от заряда, т. е. от ζ-компонент изоспина, не инвариантных относительно поворотов в пространстве $\xi\eta\zeta$.

Рассмотрим, например, систему из двух нуклонов. Ее полный изотопический спин может иметь значения $T = 1$ и $T = 0$. Для $T = 1$ возможны значения проекции $T_\zeta = 1, 0, -1$. Этим значениям соответствуют, согласно (116.1), значения заряда 2, 1, 0, т. е. система с $T = 1$ может быть реализована как pp, pn и nn. Зарядовая часть волновой функции ω с $T = 1$ является симметричной (подобно тому, как значению спина $S = 1$ соответствует симметричная спиновая функция, ср. § 62). Поэтому значению $T = 1$ соответствуют состояния с антисимметричными обычными волновыми функциями ψ. Для $T = 0$ возможно лишь $T_\zeta = 0$ и соответствующая функция ω антисимметрична; сюда относятся, следовательно, состояния системы pn с симметричными волновыми функциями ψ.

Изотопическому спину отвечает оператор $\widehat{\boldsymbol{\tau}}$, действующий на зарядовую переменную τ_ζ в волновой функции, подобно тому, как оператор спина $\widehat{\mathbf{s}}$ действует на спиновую переменную σ. Ввиду полной формальной аналогии между тем и другим, операторы $\widehat{\tau}_\xi$, $\widehat{\tau}_\eta$, $\widehat{\tau}_\zeta$ выражаются теми же матрицами Паули (55.7), что и операторы $\widehat{s}_x$, $\widehat{s}_y$, $\widehat{s}_z$.

Отметим здесь некоторые комбинации этих операторов, имеющие простой наглядный смысл. Сумма

$$\widehat{\boldsymbol{\tau}}_+ = \widehat{\boldsymbol{\tau}}_\xi + i\widehat{\boldsymbol{\tau}}_\eta = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

есть оператор, который при воздействии на нейтронную

волновую функцию превращает ее в протонную, а при воздействии на протонную функцию обращает ее в нуль. Аналогично, оператор

$$\widehat{\boldsymbol{\tau}}_- = \widehat{\boldsymbol{\tau}}_\xi - i\widehat{\boldsymbol{\tau}}_\eta = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

превращает протон в нейтрон и уничтожает нейтрон. Наконец, оператор

$$\frac{1}{2} + \widehat{\boldsymbol{\tau}}_\zeta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

оставляет неизменной протонную функцию и уничтожает нейтрон; его можно назвать оператором заряда нуклона (в единицах e).

Покажем еще, каким образом может быть выражен через операторы $\widehat{\boldsymbol{\tau}}_1$, $\widehat{\boldsymbol{\tau}}_2$ изоспинов двух частиц оператор $\widehat{P}$ перестановки этих частиц друг с другом. По определению последнего, результат его воздействия на волновую функцию системы двух частиц $\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2)$ заключается в перестановке координат и спинов этих частиц, т. е. в перестановке переменных $\mathbf{r}_1$, σ_1 и $\mathbf{r}_2$, σ_2. Собственные значения этого оператора равны ± 1 и осуществляются при воздействии на симметричную или антисимметричную функции ψ:

$$\widehat{P}\psi_{\text{сим}} = \psi_{\text{сим}}, \quad \widehat{P}\psi_{\text{анти}} = -\psi_{\text{анти}}. \tag{116.2}$$

Мы видели выше, что функциям $\psi_{\text{сим}}$ и $\psi_{\text{анти}}$ соответствуют зарядовые функции ω_T со значениями полного изоспина $T = 0$ и $T = 1$. Поэтому если мы хотим представить оператор $\widehat{P}$ в форме, в которой он действует на зарядовые переменные, то он должен обладать свойствами

$$\widehat{P}\omega_0 = \omega_0, \quad \widehat{P}\omega_1 = -\omega_1. \tag{116.3}$$

Этим условиям удовлетворяет оператор $1 - \widehat{\mathbf{T}}^2$, в чем легко убедиться, заметив, что ω_T есть собственная функция оператора $\widehat{\mathbf{T}}^2$, соответствующая собственному значению $T(T+1)$. Наконец, написав $\mathbf{T} = \boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_2$ и учитывая, что $\boldsymbol{\tau}_1^2$ и $\boldsymbol{\tau}_2^2$ имеют одинаковые определенные значения $\tau(\tau+1) = 3/4$, найдем искомое окончательное выражение [1])

$$\widehat{P} = 1 - \widehat{\mathbf{T}}^2 = -\frac{1}{2} - 2\widehat{\boldsymbol{\tau}}_1\widehat{\boldsymbol{\tau}}_2. \tag{116.4}$$

[1]) С оператором такого вида, составленным из обычных спинов частиц, мы уже встречались в задачах к § 62.

Для матричных элементов различных физических величин системы нуклонов существуют определенные правила отбора по изотопическому спину (*L. A. Radicati*, 1952). Пусть F — какая-либо величина (любого тензорного характера), обладающая свойством аддитивности в том смысле, что ее значение для системы равно сумме значений для отдельных нуклонов. Представим оператор такой величины в виде

$$\widehat{F} = \sum_p \widehat{f}_p + \sum_n \widehat{f}_n,$$

где суммирования производятся по всем протонам и нейтронам в системе. Это выражение можно тождественно переписать в виде

$$\widehat{F} = \sum\Big(\frac{1}{2} + \widehat{\tau}_\zeta\Big)\widehat{f}_p + \sum\Big(\frac{1}{2} - \widehat{\tau}_\zeta\Big)\widehat{f}_n = \\ = \frac{1}{2}\sum(\widehat{f}_p + \widehat{f}_n) + \sum(\widehat{f}_p - \widehat{f}_n)\widehat{\tau}_\zeta, \quad (116.5)$$

где суммирование в каждом члене производится по всем нуклонам (как протонам, так и нейтронам). Первый член в (116.5) есть скаляр, а второй — ζ-компонента вектора в изопространстве. К ним относятся поэтому те же правила отбора по изотопическому спину, которые имеют место для скаляров и векторов в обычном пространстве по орбитальному моменту (см. § 29). Изотопический скаляр допускает лишь переходы без изменения T; ζ-компонента же изотопического вектора имеет матричные элементы лишь для переходов с изменением $\Delta T = 0, \pm 1$, причем дополнительно запрещены переходы с $\Delta T = 0$ между состояниями с $T_\zeta = 0$, т. е. для систем с одинаковым числом нейтронов и протонов (последнее правило следует из того, что матричный элемент перехода с $\Delta T = 0$ пропорционален T_ζ — см. (29.7)).

Так, для дипольного момента ядра роль величин f_p играют произведения $e\mathbf{r}$, а $f_n = 0$. Первый член в (116.5) есть тогда

$$\frac{e}{2}\sum \mathbf{r} = \frac{e}{2m}\sum m\mathbf{r},$$

т. е. пропорционален радиусу-вектору центра инерции и может быть обращен в нуль надлежащим выбором начала координат; другими словами, дипольный момент ядра сводится к ζ-компоненте изотопического вектора.

§ 117. Ядерные силы

Специфические *ядерные силы*, действующие между нуклонами, характеризуются прежде всего своим малым радиусом действия; они убывают экспоненциально на расстояниях $\sim 10^{-13}$см.

В нерелятивистском пределе можно утверждать, что ядерные силы не зависят от скоростей нуклонов и имеют потенциал (скорости нуклонов в ядре составляют примерно 1/4 от скорости света, см. ниже). Потенциальная энергия U взаимодействия двух нуклонов зависит не только от их взаимного расстояния r, но и от их спинов, причем зависимость от спинов отнюдь не является слабой [1]). Точная зависимость от r могла бы быть установлена, разумеется, лишь последовательной теорией ядерных сил. Характер же зависимости от спинов может быть найден уже из простых соображений, связанных со свойствами операторов спина.

В нашем распоряжении имеется всего три вектора, от которых может зависеть энергия взаимодействия U: единичный вектор $\mathbf{n}$ в направлении радиуса-вектора между двумя нуклонами и их спины $\mathbf{s}_1$ и $\mathbf{s}_2$. По общим свойствам оператора спина 1/2 всякая функция от него сводится к линейной функции (см. § 55). Кроме того, надо учесть, что произведение $\mathbf{ns}$ является не истинным, а псевдоскаляром (поскольку $\mathbf{n}$ — полярный, а $\mathbf{s}$ — аксиальный вектор). Ввиду этих обстоятельств очевидно, что из трех векторов $\mathbf{n}$, $\mathbf{s}_1$, $\mathbf{s}_2$ можно составить всего две независимые скалярные величины: $\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2$ и $(\mathbf{ns}_1)(\mathbf{ns}_2)$, линейные по каждому из спинов [2]).

Следовательно, в отношении своей зависимости от спинов оператор взаимодействия двух нуклонов может быть представлен в виде суммы трех независимых членов

$$\widehat{U}_{\text{обыч}} = U_1(r) + U_2(r)(\widehat{\mathbf{s}}_1\widehat{\mathbf{s}}_2) + U_3(r)[3(\widehat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n})(\widehat{\mathbf{s}}_2\mathbf{n}) - \widehat{\mathbf{s}}_1\widehat{\mathbf{s}}_2], \quad (117.1)$$

из которых один не зависит, а два зависят от спинов. Третий член написан здесь в таком виде, чтобы обращаться в нуль при усреднении по направлениям $\mathbf{n}$; описываемые этим членом силы обычно называют *тензорными*.

Мы приписали взаимодействию (117.1) индекс «обычное» с целью подчеркнуть тот факт, что этот оператор не меняет

[1]) В этом отношении взаимодействие нуклонов существенно отличается от взаимодействия электронов, у которых спин-спиновое взаимодействие имеет лишь релятивистское происхождение и является (в атомах) малым.

[2]) Здесь подразумевается, что ядерные силы инвариантны по отношению к пространственной инверсии, т. е. не могут содержать псевдоскалярных членов. В настоящее время нет экспериментальных данных, которые бы свидетельствовали об обратном.

зарядового состояния нуклонов. Наряду с этим взаимодействием допустимо и такое, в результате которого протон превращается в нейтрон и наоборот. Оператор этого «обменного» взаимодействия отличается по своему виду от оператора (117.1) наличием оператора перестановки частиц (116.4):

$$\widehat{U}_{\text{обм}} = \{U_4(r) + U_5(r)(\widehat{\mathbf{s}}_1\widehat{\mathbf{s}}_2) + U_6(r)[3(\widehat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n})(\widehat{\mathbf{s}}_2\mathbf{n}) - \widehat{\mathbf{s}}_1\widehat{\mathbf{s}}_2]\}\widehat{P}. \quad (117.2)$$

Полный оператор взаимодействия дается суммой

$$\widehat{U} = \widehat{U}_{\text{обыч}} + \widehat{U}_{\text{обм}}. \quad (117.3)$$

Таким образом, взаимодействие двух нуклонов характеризуется шестью различными функциями расстояния между ними. Все эти члены, вообще говоря, одинакового порядка величины[1]).

Спиновые операторы, входящие в (117.1) и (117.2), могут быть выражены через оператор полного спина $\mathbf{S}$. Действительно, возводя в квадрат равенства $\widehat{\mathbf{S}} = \widehat{\mathbf{s}}_1 + \widehat{\mathbf{s}}_2$ и $\widehat{\mathbf{S}}\mathbf{n} = \widehat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n} + \widehat{\mathbf{s}}_2\mathbf{n}$ и учитывая, что $\widehat{\mathbf{s}}_1^2 = \widehat{\mathbf{s}}_2^2 = 3/4$, $(\widehat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n})^2 = (\widehat{\mathbf{s}}_2\mathbf{n})^2 = 1/4$ (см. (55.10)), найдем

$$\widehat{\mathbf{s}}_1\widehat{\mathbf{s}}_2 = \frac{1}{2}\Big(\widehat{\mathbf{S}}^2 - \frac{3}{2}\Big), \quad (\widehat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n})(\widehat{\mathbf{s}}_2\mathbf{n}) = \frac{1}{2}\Big[(\widehat{\mathbf{S}}\mathbf{n})^2 - \frac{1}{2}\Big]. \quad (117.4)$$

Оператор $\widehat{\mathbf{S}}^2$ коммутативен с оператором $\widehat{\mathbf{S}}$, поэтому взаимодействия, описываемые двумя первыми членами в (117.1) и (117.2), сохраняют вектор полного спина системы. Тензорное же взаимодействие содержит оператор $(\widehat{\mathbf{S}}\mathbf{n})^2$, коммутативный с квадратом $\widehat{\mathbf{S}}^2$, но не с самим вектором $\widehat{\mathbf{S}}$. В результате оказывается сохраняющейся лишь абсолютная величина полного спина, но не его направление.

Полный спин S системы двух нуклонов может иметь значения 0 и 1. Такие же два значения может иметь ее полный изотопический спин T. Поэтому все возможные состояния этой системы распадаются на четыре группы, отличающиеся значениями пары чисел S, T. Для состояний каждой из этих групп

[1]) Укажем также, что взаимодействие, зависящее от скорости нуклонов, в линейном по скоростям приближении описывается оператором вида

$$[\varphi_1(r) + \varphi_2(r)\widehat{P}]\widehat{\mathbf{L}}\widehat{\mathbf{S}},$$

где $\mathbf{L} = [\mathbf{rp}]$ — орбитальный момент относительного движения нуклонов ($\mathbf{p}$ — его импульс), а $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$; этот оператор содержит две функции от r. Члены же вида $\mathbf{pn}$ и $\mathbf{Sn}$ исключаются требованиями инвариантности по отношению к инверсии и к обращению времени.

имеется свой оператор взаимодействия вида $A(r)$ (при $S = 0$) или $A(r) + B(r)[(\widehat{\mathbf{S}}\mathbf{n})^2 - 2/3]$ (при $S = 1$), к которому сводится в этих случаях общий оператор (117.3) (см. задачу 1)[1]).

При заданных значениях S и T состояния системы классифицируются по значениям полного момента J и четности. Как мы знаем, значению $T = 0$ соответствуют состояния с симметричными, а значению $T = 1$ — с антисимметричными волновыми функциями ψ. Поскольку, с другой стороны, значение S определяет симметрию волновой функции по отношению к спиновым переменным (симметричность при $S = 1$ и антисимметричность при $S = 0$), то ясно, что заданием пары чисел S, T определится и характер симметрии волновой функции по отношению к пространственным переменным, т. е. четность состояния. Очевидно, что состояния системы с изотопическим спином $T = 0$ могут быть лишь четными триплетами ($S = 1$) или нечетными синглетами ($S = 0$); состояния же системы с изотопическим спином $T = 1$ являются нечетными триплетами или четными синглетами.

Поскольку спин, как вектор, не сохраняется, то не должен, вообще говоря, сохраняться и орбитальный момент (сохраняется лишь сумма $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$). Тем не менее абсолютная величина L может оказаться сохраняющейся просто в силу того, что заданные значения J, S и четности (или J, S и T) могут оказаться совместными лишь с одним определенным значением L (напомним, что четность системы двух частиц есть $(-1)^L$). Так, нечетное состояние с $S = 1$, $J = 1$ может иметь лишь $L = 1$, т. е. являться состоянием ${}^3P_1$. В других же случаях заданным значениям J, S и четности могут соответствовать два различных значения L, так что L не сохраняется. Так, в нечетном состоянии с $S = 1$, $J = 2$ может быть $L = 1$ и $L = 3$, т. е. такое состояние является суперпозицией ${}^3P_2 + {}^3F_2$.

Таким образом, мы приходим к следующим возможным состояниям системы двух нуклонов (индекс $\pm$ указывает четность):

[1]) Экспериментальные данные о свойствах дейтрона показывают, что при $T = 0$, $S = 1$ взаимодействие нуклонов содержит сильное притяжение с глубокой потенциальной ямой (наличие тензорных сил делает затруднительным формулировку этого факта в виде свойств функций $A(r)$, $B(r)$); кроме того, можно утверждать (исходя из знака наблюдаемого квадрупольного момента дейтрона), что в этом состоянии коэффициент $B(r)$ в тензорных силах отрицателен. Из данных о рассеянии нуклонов следует, что при $T = 1$, $S = 0$ тоже имеется притяжение, но более слабое и не приводящее, в частности, к возникновению устойчивой системы двух частиц.

при $T=1$: ${}^3P_0^-$, ${}^3P_1^-$, $({}^3P_2+{}^3F_2)^-$, ${}^3F_3^-$, …; ${}^1S_0^+$, ${}^1D_2^+$, ${}^1G_4^+$, …,
при $T=0$: $({}^3S_1+{}^3D_1)^+$, ${}^3D_2^+({}^3D_3+{}^3G_3)^+$, …; ${}^1P_1^-$, ${}^1F_3^-$, …

Ядерные силы являются, вообще говоря, не аддитивными. Это значит, что взаимодействие в системе из более чем двух нуклонов не сводится к сумме взаимодействий всех пар частиц между собой. По-видимому, однако, тройные и т. д. взаимодействия играют относительно малую роль по сравнению с парными и потому при рассмотрении свойств сложных ядер можно в значительной мере основываться на свойствах парных взаимодействий.

Опытные данные о ядрах показывают, что по мере увеличения числа частиц A система нуклонов начинает вести себя как макроскопическое «ядерное вещество», объем и энергия которого растут пропорционально A (с точностью до эффектов, связанных с кулоновским взаимодействием протонов и наличием свободной поверхности ядра). Свойство ядерных сил, с которым связанно это явление называют свойством их *насыщения*.

Существование этого свойства накладывет определенные ограничения на функции $U_1,\dots,U_6$, определяющие парные взаимодействия нуклонов. Представим себе, что все частицы сконцентрированы в обьеме размерами порядка радиуса действия ядерных сил; тогда все пары частиц взаимодействуют друг с другом. Если при этом существует такая конфигурация каких-либо нуклонов (и ориентация их спинов), при которой между всеми парами действуют силы притяжения, то потенциальная энергия такой системы будет отрицательной величиной, пропорциональной A^2. Кинетическая же энергия такой системы — величина положительная, пропорциональная $A^{5/3}$, т. е. меньшей степени A [1]). Ясно, что в таких условиях совокупность достаточно большого числа нуклонов действительно концентрировалась бы в не зависящем от A малом объеме, т. е. не создавала бы ядерного вещества. Поэтому условие насыщения ядерных сил должно выражаться условиями отсутствия конфигураций, приводящих к пропорциональной A^2 отрицательной энергии взаимодействия (см. задачу 2).

Пропорциональность объема ядерного вещества числу частиц выражается соотношением вида

$$R=r_0A^{1/3}, \tag{117.5}$$

[1]) Плотность n, с которой частицы сконцентрированы в данном объеме, пропорциональна их числу A, а кинетическая энергия каждой из них пропорциональна при этом $n^{2/3}$ (ср.(70.1)). Поэтому полная кинетическая энергия пропорциональна $AA^{2/3}$.

связывающим радиус ядра R с числом частиц A в нем. Опытные данные (о рассеянии электронов на ядрах) приводят к значению $r_0 \approx 1,1 \cdot 10^{-13}$ см.

Определим предельный импульс нуклонов в ядерном веществе (ср. § 70). Объем фазового пространства, соответствующий частицам, находящимся в единице объема физического пространства и обладающим импульсами $p \leqslant p_0$, равен $4\pi p_0^3/3$. Разделив его на $(2\pi\hbar)^3$, получим число «клеток», в каждой из которых может находиться по два протона и два нейтрона. Положив число протонов равным числу нейтронов, получим

$$4\frac{4\pi}{3}\left(\frac{p_0}{2\pi\hbar}\right)^3 = \frac{A}{V},$$

где V — объем ядра. Подставив сюда (117.5), получим

$$p_0 = \left(\frac{3\pi^2 A}{2V}\right)^{1/3}\hbar = \frac{(9\pi)^{1/3}\hbar}{2r_0} = 1,4 \cdot 10^{-14}\text{г} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Соответствующая энергия $p_0^2/2m_p$ (m_p — масса нуклона) составляет ~ 30 МэВ, а скорость $p_0/m_p \approx c/4$.

З а д а ч и

1. Найти операторы взаимодействия двух нуклонов в состояниях с определенными значениями S и T.

Р е ш е н и е. Искомые операторы $\widehat{U}_{ST}$ получаются из общего выражения (117.1)–(117.3) при учете соотношений (116.3) и (117.4):

$$\widehat{U}_{00} = U_1 - \frac{3}{4}U_2 + U_4 - \frac{3}{4}U_5,$$

$$\widehat{U}_{01} = U_1 - \frac{3}{4}U_2 - U_4 + \frac{3}{4}U_5,$$

$$\widehat{U}_{10} = U_1 + \frac{1}{4}U_2 + U_4 + \frac{1}{4}U_5 + \frac{1}{2}(U_3 + U_6)[3(\widehat{\mathbf{S}}\mathbf{n})^2 - 2],$$

$$\widehat{U}_{11} = U_1 + \frac{1}{4}U_2 - U_4 - \frac{1}{4}U_5 + \frac{1}{2}(U_3 - U_6)[3(\widehat{\mathbf{S}}\mathbf{n})^2 - 2].$$

2. Найти условия насыщения ядерных сил, предполагая тензорные силы отсутствующими; радиусы действия всех остальных типов сил предполагаются одинаковыми.

Р е ш е н и е. Рассмотрим некоторые крайние случаи (между которыми находятся все другие возможные случаи) для состояния системы из A нуклонов и напишем условия того, чтобы энергия взаимодействия «средней» пары нуклонов в этой системе была положительной.

Пусть полный спин и изотопический спин ядра имеют наибольшие возможные значения: $S_{\text{яд}} = T_{\text{яд}} = A/2$ (все частицы в системе — протоны с параллельными спинами). Тогда для каждой пары нуклонов имеем $S = T = 1$, и мы получаем условие

$$U_{11} > 0. \qquad (1)$$

Пусть теперь $T_{\text{яд}} = A/2$, $S_{\text{яд}} = 0$. Тогда для каждой пары нуклонов $T = 1$, а для отдельного нуклона равно нулю среднее значение s_z. Последнее означает, что нуклон с равной вероятностью может иметь $s_z = 1/2$ и $s_z = -1/2$; в этих условиях вероятности паре нуклонов находиться в состояниях с $S = 0$ или $S = 1$ равны соответственно $1/2$ и $3/4$ (они пропорциональны числу $2S + 1$ возможных значений S_z). Поэтому условие положительности средней энергии пары

$$\frac{1}{4}U_{01} + \frac{3}{4}U_{11} > 0. \tag{2}$$

Аналогично, рассмотрение состояния с $T_{\text{яд}} = 0$, $S_{\text{яд}} = A/2$ приводит к условию

$$\frac{1}{4}U_{10} + \frac{3}{4}U_{11} > 0. \tag{3}$$

В состоянии с $T_{\text{яд}} = S_{\text{яд}} = 0$ вероятность паре нуклонов иметь $S = T = 1$ равна $3/4 \cdot 3/4$, вероятность иметь $T = 1$, $S = 0$ равна $3/4 \cdot 1/4$, и т. д. Отсюда находим условие

$$\frac{9}{16}U_{11} + \frac{3}{16}(U_{10} + U_{01}) + \frac{1}{16}U_{00} > 0. \tag{4}$$

Наконец, пусть система состоит из $A/2$ протонов и $A/2$ нейтронов, причем спины всех протонов параллельны друг другу и антипараллельны спинам всех нейтронов. Отдельный нуклон с равной вероятностью может оказаться p или n, т. е. иметь $\tau_\zeta = 1/2$ или $\tau_\zeta = -1/2$; вероятность паре нуклонов иметь $T = 0$ равна $1/4$. При этом один из нуклонов пары есть p, а другой — n; поэтому $S_z = 0$. Это значение S_z может с равной вероятностью осуществляться из состояний с $S = 0$ или $S = 1$. Следовательно, вероятности паре находиться в состоянии с $T = 0$, $S = 0$ или $T = 0$, $S = 1$ равны по $1/4 \cdot 1/2 = 1/8$. Такова же вероятность состояния с $T = 1$, $S = 0$, а остальные $5/8$ приходятся на состояние с $T = S = 1$. Учитывая все это, получим условие

$$\frac{1}{8}(U_{00} + U_{01} + U_{10}) + \frac{5}{8}U_{11} > 0. \tag{5}$$

Неравенства (1)–(5) и представляют собой искомую систему условий насыщения ядерных сил.

§ 118. Модель оболочек

Многие свойства ядер могут быть хорошо описаны с помощью *модели оболочек*, по своим основным представлениям аналогичной тому, как описывается строение электронной оболочки атома. В этом описании каждый нуклон в ядре рассматривается как движущийся в самосогласованном поле, создаваемом совокупностью всех остальных нуклонов (ввиду малого радиуса действия ядерных сил это поле быстро затухает вне объема, ограниченного «поверхностью» ядра). Соответственно этому, состояние ядра в целом описывается перечислением состояний отдельных нуклонов.

Самосогласованное поле сферически-симметрично, причем центром симметрии является, естественно, центр инерции ядра. В связи с этим, однако, возникает следующее затруднение. В методе самосогласованного поля волновая функция системы строится как произведение (или должным образом симметризованная сумма произведений) волновых функций отдельных частиц. Но такая функция не обеспечивает неподвижности центра инерции: хотя вычисленное с ее помощью среднее значение скорости центра инерции и будет равным нулю, однако эта же волновая функция приведет к конечным вероятностям отличных от нуля значений скорости [1]).

Это затруднение может быть обойдено путем предварительного исключения движения центра инерции при вычислении любой физической величины с помощью волновых функций $\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_A)$ метода самосогласованного поля. Пусть $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ есть какая-либо физическая величина — функция координат и импульсов нуклонов. Тогда при вычислении ее матричных элементов с помощью функций ψ надо, не меняя $\psi(\mathbf{r}_i)$, произвести замену аргументов функции f согласно

$$\mathbf{r}_i \to \mathbf{r}_i - \mathbf{R}, \quad \mathbf{p}_i \to \mathbf{p}_i - \frac{\mathbf{P}}{A}, \tag{118.1}$$

где $\mathbf{R}$ — радиус-вектор центра инерции ядра; A — число частиц в нем; $\mathbf{P}$ — импульс его движения как целого; вторая из замен (118.1) соответствует вычитанию $\mathbf{v}_i \to \mathbf{v}_i - \mathbf{V}$ из скоростей нуклонов скорости центра инерции $\mathbf{V}$, с которой импульс $\mathbf{P}$ связан соотношением $\mathbf{P} = Am_p\mathbf{V}$ (*S. Gartenhaus, C. Schwartz*, 1957).

Так, оператор дипольного момента ядра есть $\mathbf{d} = e\sum \mathbf{r}_p$, где суммирование производится по всем протонам в ядре. Для вычисления же матричных элементов в методе самосогласованного поля этот оператор надо заменить оператором $e\sum(\mathbf{r}_p - \mathbf{R})$. Координаты центра ядра

$$\mathbf{R} = \frac{1}{A}\left(\sum_p \mathbf{r}_p + \sum_n \mathbf{r}_n\right)$$

(суммирования по всем протонам и нейтронам). Поскольку число протонов в ядре есть Z, то окончательно оператор дипольного момента должен быть заменен согласно

$$e\sum_p \mathbf{r}_p \to e\left(1 - \frac{Z}{A}\right)\sum_p \mathbf{r}_p - e\frac{Z}{A}\sum_n \mathbf{r}_n. \tag{118.2}$$

[1]) В случае электронов в атоме такое затруднение вообще не возникало, так как неподвижность центра инерции автоматически обеспечивалась его совпадением с положением неподвижного тяжелого ядра.

Протоны входят сюда с «эффективным зарядом» $e(1 - Z/A)$, а нейтроны — с «зарядом» — eZ/A. Отметим, что относительный порядок величины возникающих при вычислении дипольного момента поправочных членов оказывается, как видно из (118.2), порядка 1. Поправки же при вычислении магнитных и следующих электрических мультипольных моментов оказываются, как легко увидеть, относительного порядка $\sim 1/A$.

В нерелятивистском приближении взаимодействие нуклона с самосогласованным полем не зависит от спина нуклона: такая зависимость могла бы выражаться лишь членом, пропорциональным $\widehat{\mathbf{sn}}$, где $\mathbf{n}$ — единичный вектор в направлении радиуса-вектора нуклона $\mathbf{r}$; но это произведение является не истинным, а псевдоскаляром.

Зависимость энергии нуклона от его спина появляется, однако, при учете релятивистских членов, зависящих от скорости частицы. Наибольшим из них является член, пропорциональный первой степени скорости. Из трех векторов $\mathbf{s}$, $\mathbf{n}$ и $\mathbf{v}$ можно составить истинный скаляр: $[\mathbf{nv}]\mathbf{s}$. Поэтому оператор *спин–орбитальной связи* нуклона в ядре имеет вид

$$\widehat{V}_{sl} = -\varphi(r)[\mathbf{n}\widehat{\mathbf{v}}]\widehat{\mathbf{s}}, \tag{118.3}$$

где $\varphi(r)$ — некоторая функция от r (ср. также примеч. на с. 579). Поскольку $m_p[\mathbf{rv}]$ есть орбитальный момент $\hbar\widehat{\mathbf{l}}$ частицы, то выражение (118.3) можно написать также и в виде

$$\widehat{V}_{sl} = -f(r)\widehat{\mathbf{ls}}, \tag{118.4}$$

где $f = \hbar\varphi/rm_p$. Подчеркнем, что это взаимодействие — первого порядка по v/c, между тем как спин-орбитальная связь электрона в атоме — эффект второго порядка (§ 72); это отличие связано с тем, что ядерные силы зависят от спина уже в нерелятивистском приближении, в то время как нерелятивистское взаимодействие электронов (кулоновы силы) от спинов не зависит.

Энергия спин-орбитального взаимодействия сосредоточена в основном вблизи поверхности ядра, т. е. функция $f(r)$ убывает в глубь ядра. Действительно, в неограниченном ядерном веществе взаимодействие такого вида вообще не могло бы существовать, как это ясно уже из того, что ввиду однородности такой системы в ней отсутствует какое-либо выделенное направление, вдоль которого мог бы быть направлен вектор $\mathbf{n}$.

Взаимодействие (118.4) приводит к расщеплению уровня нуклона с орбитальным моментом l на два уровня с моментами $j =$

$= l \pm 1/2$. Поскольку

$$\begin{aligned} \mathbf{ls} &= l/2 \qquad \text{при} \quad j = l + 1/2, \\ \mathbf{ls} &= -(l+1)/2 \qquad \text{при} \quad j = l - 1/2 \end{aligned} \tag{118.5}$$

(по формуле (31.3)), то величина этого расщепления

$$\Delta E = E_{l-1/2} - E_{l+1/2} = \overline{f(r)}(l + 1/2). \tag{118.6}$$

Опыт показывает, что уровень $j = l + 1/2$ (параллельные векторы $\mathbf{l}$ и $\mathbf{s}$) оказывается глубже уровня с $j = l - 1/2$; это значит, что функция $f(r) > 0$.

Спин-орбитальная связь нуклона в ядре относительно слаба по сравнению с его взаимодействием с самосогласованным полем. В то же время оно оказывается, вообще говоря, большим по сравнению с энергией прямого взаимодействия двух нуклонов в ядре, в результате более быстрого убывания последнего с увеличением атомного веса.

Такое соотношение между энергиями различных взаимодействий приводит к тому, что классификация ядерных уровней должна происходить по типу jj-связи: спины и орбитальные моменты каждого нуклона складываются в полные моменты $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, оказывающиеся определенными величинами, поскольку связь между $\mathbf{l}$ и $\mathbf{s}$ не разрушается прямым взаимодействием частиц между собой (*M. Göppert-Mayer*, 1949; *O. Haxel, J. H. Jensen, H. E. Suess*, 1949)[1]). Векторы $\mathbf{j}$ отдельных нуклонов складываются затем в суммарный момент ядра $\mathbf{J}$ (который обычно называют просто *спином ядра*, как если бы ядро представляло собой элементарную частицу). В этом отношении классификация ядерных уровней существенно отличается от классификации атомных уровней: в электронной оболочке атома релятивистская спин-орбитальная связь, вообще говоря, мала по сравнению с прямым электрическим и обменным взаимодействиями, и потому классификация уровней происходит обычно по типу LS-связи.

Состояние каждого нуклона в ядре характеризуется его моментом j и его четностью. Хотя каждый из его векторов $\mathbf{l}$ и $\mathbf{s}$ в отдельности не сохраняется, однако абсолютная величина орбитального момента нуклона тем не менее оказывается определенной. Действительно, момент j может возникнуть либо из состояния с $l = j - 1/2$, либо из состояния с $l = j + 1/2$. При заданном значении j (полуцелом) оба эти состояния имеют разную четность $(-1)^l$, а потому заданием j и четности определяется и квантовое число l.

[1]) Лишь для самых легких ядер связь более близка к LS-типу.

Состояния нуклонов с одинаковыми l и j принято нумеровать (в порядке увеличения энергии) «главным квантовым числом» n, пробегающим целые значения, начиная с 1 [1]). Различные состояния обозначают символами $1s_{1/2}$, $1p_{1/2}$, $1p_{3/2}$ и т. п., где цифра перед буквой есть главное квантовое число, буквы s, p, d, ... указывают обычным образом значение l, а индекс у буквы — значение j. В состоянии с заданными значениями n, l, j может одновременно находиться не более $2j+1$ нейтронов и столько же протонов.

Характеристики состояния ядра в целом (при заданной конфигурации) принято записывать в виде цифры, дающей значение J, с индексом $+$ или $-$, указывающим четность состояния (последняя определяется в модели оболочек четностью или нечетностью алгебраической суммы значений l всех нуклонов).

В результате анализа экспериментальных данных о свойствах ядер оказывается возможным установить ряд закономерностей в расположении ядерных уровней.

Прежде всего оказывается, что энергия уровней нуклона возрастает с увеличением орбитального момента l. Это правило связано с тем, что с увеличением l возрастает центробежная энергия частицы, а потому уменьшается ее энергия связи.

Далее, при заданном значении l уровень с $j = l + 1/2$ (т. е. отвечающий параллельным векторам $\mathbf{l}$ и $\mathbf{s}$) лежит глубже, чем уровень с $j = 1 - 1/2$. Это правило уже упоминалось выше в связи со свойствами спин–орбитальной связи нуклона в ядре.

Следующее правило относится к изотопическому спину ядер. Напомним, что проекция T_ζ изоспина определяется уже весом и номером ядра (см. (116.1)). При заданном значении T_ζ абсолютная величина изоспина может иметь любые значения, удовлетворяющие неравенству $T \gg |T_\zeta|$. Обычно основное состояние ядра имеет наименьшее из этих допустимых значений изоспина, т. е.

$$T_{\text{осн}} = |T_\zeta| = (1/2)(N - Z). \tag{118.7}$$

Это правило связано с характером взаимодействия нейтрона с протоном, — с тем, что в системе np состояние с изоспином $T = 0$ (состояние нейтрона) имеет бóльшую энергию связи, чем состояние с $T = 1$ (см. примеч. на с. 580).

Можно также сформулировать некоторые правила, относящиеся к спинам основных состояний ядер. Эти правила определяют, каким образом моменты $\mathbf{j}$ отдельных нуклонов складываются в общий спин ядра. Они являются проявлением стремления протонов и нейтронов, находящихся в ядре в одинаковых состо-

[1]) В отличие от принятого для электронных уровней в атоме условия, по которому число n пробегает значения, начинающиеся с $l + 1$.

яниях, к попарному (pp и nn) «спариванию» со взаимно противоположными моментами (энергия связи таких пар составляет величину порядка 1–2 МэВ).

Это явление приводит, например, к тому, что если ядро содержит четное число как протонов, так и нейтронов (*четно-четные* ядра), то моменты всех нуклонов попарно компенсируются, так что общий момент ядра обращается в нуль.

Если ядро содержит нечетное число протонов или нейтронов, причем все нуклоны сверх заполненных оболочек находятся в одинаковых состояниях, то обычно полный момент ядра совпадает с моментом одного нуклона — как если бы после спаривания всех возможных пар протонов и нейтронов оставался всего один нуклон с некомпенсированным моментом (полные же моменты заполненных оболочек автоматически равны нулю).

Для *нечетно-нечетных* же ядер (нечетные Z и N) нет какого-либо достаточно общего правила, определяющего спин основного состояния.

Рассмотрение конкретного хода заполнения оболочек в ядрах требовало бы детального анализа имеющихся экспериментальных данных и выходит за рамки этой книги. Мы ограничимся здесь лишь еще некоторыми общими указаниями.

При изучении свойств атомов мы видели, что электронные состояния в них можно разбить на группы такие, что при заполнении каждой из них и переходе к следующей энергия связи электрона падает. Аналогичная ситуация имеет место для ядер, причем нуклонные состояния распределяются по следующим группам:

$$\begin{array}{ll} 1s_{1/2} & 2 \text{ нуклона}, \\ 1p_{3/2},\ 1p_{1/2} & 6 \text{ нуклонов}, \\ 1d_{5/2},\ 1d_{3/2},\ 2s_{1/2} & 12 \text{ нуклонов}, \\ 1f_{7/2},\ 2p_{3/2},\ 1f_{5/2},\ 2p_{1/2},\ 1g_{9/2} & 30 \text{ нуклонов}, \\ 2d_{5/2},\ 1g_{7/2},\ 1h_{11/2},\ 2d_{3/2},\ 3s_{1/2} & 32 \text{ нуклона}, \\ 2f_{7/2},\ 1h_{9/2},\ 1i_{13/2},\ 2f_{5/2},\ 3p_{3/2},\ 3p_{1/2} & 44 \text{ нуклона}. \end{array} \qquad (118.8)$$

Для каждой группы указано полное число протонных или нейтронных вакансий. Соответственно этим числам заполнение какой-либо из групп заканчивается, когда полное число протонов Z или нейтронов N в ядре равно одному из следующих чисел:

$$2, 8, 20, 50, 82, 126.$$

Эти числа принято называть *магическими* [1]).

[1]) Состояния $1f_{7/2}$ с их 8 вакансиями иногда выделяют в особую группу, в соответствии с тем, что и число 28 в известной степени обладает свойствами магических чисел.

Особой устойчивостью обладают так называемые *дважды магические ядра*, в которых как Z, так и N являются магическими числами. По сравнению с близкими к ним ядрами они обладают аномально малым сродством к еще одному нуклону, а их первые возбужденные уровни лежат аномально высоко[1]).

Различные состояния в каждой из групп (118.8) перечислены примерно в порядке их постепенного заполнения в ряду ядер. В действительности при этом заполнении наблюдаются значительные иррегулярности. Кроме того, надо иметь в виду, что в тяжелых ядрах (далеких от магических) расстояния между различными уровнями могут оказаться сравнимыми с «энергией спаривания»; в этих условиях само понятие индивидуальных состояний компонент пары в значительной степени теряет смысл.

Сделаем некоторые замечания по поводу вычисления магнитного момента ядра в модели оболочек. Говоря о магнитном моменте ядра, мы подразумеваем, естественно, магнитный момент, усредненный по движению частиц в ядре. Этот средний магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ направлен, очевидно, вдоль спина ядра $\mathbf{J}$, направление которого является единственным выделенным направлением в ядре; поэтому его оператор

$$\hat{\overline{\boldsymbol{\mu}}} = \mu_0 g \hat{\mathbf{J}}, \tag{118.9}$$

где μ_0 — ядерный магнетон, а g — гиромагнитный множитель. Собственное значение проекции этого момента $\overline{\mu}_z = \mu_0 g M_J$. Обычно (ср. (111.1)) под магнитным моментом μ, ядра понимают просто максимальное значение его проекции, т. е. $\mu = \mu_0 g J$; с таким обозначением

$$\hat{\overline{\boldsymbol{\mu}}} = \mu(\hat{\mathbf{J}}/J). \tag{118.10}$$

Магнитный момент ядра складывается из магнитных моментов нуклонов, находящихся вне заполненных оболочек, поскольку моменты нуклонов в заполненных оболочках взаимно компенсируются. Каждый нуклон создает в ядре магнитный момент, складывающийся из двух частей: спиновой и (в случае протона) орбитальной, т. е. представляющийся суммой $g_s\hat{\mathbf{s}} + g_l\hat{\mathbf{l}}$. (Здесь и ниже мы опускаем множитель μ_0, подразумевая, как это обычно делается, что магнитные моменты измерены в единицах ядерного магнетона.) Орбитальный и спиновый гиромагнитные множители равны: $g_l = 1$, $g_s = 5{,}585$ для протона и $g_l = 0$, $g_s = -3{,}826$ для нейтрона.

[1]) Таковы ${}^{4}_{2}\mathrm{He}_2$, ${}^{16}_{8}\mathrm{O}_8$, ${}^{40}_{20}\mathrm{Ca}_{20}$, ${}^{208}_{82}\mathrm{Pb}_{126}$; ядро ${}^{4}\mathrm{He}$ вообще неспособно присоединить к себе еще один нуклон (справа внизу указано значение числа N в ядре).

После усреднения по движению нуклона в ядре, его магнитный момент становится пропорциональным $\mathbf{j}$; написав его в виде $g_j\mathbf{j}$, имеем

$$g_j\widehat{\mathbf{j}} = g_s\bar{\bar{\mathbf{s}}} + g_l\bar{\bar{\mathbf{l}}} = \frac{1}{2}(g_l + g_s)\widehat{\mathbf{j}} + \frac{1}{2}(g_l - g_s)\overline{(\widehat{\mathbf{l}} - \widehat{\mathbf{s}})}.$$

Умножив обе части этого равенства на $\widehat{\mathbf{j}} = \widehat{\mathbf{l}} + \widehat{\mathbf{s}}$ и переходя к собственным значениям, получим

$$g_j j(j+1) = \frac{1}{2}(g_l + g_s)j(j+1) + \frac{1}{2}(g_l - g_s)[l(l+1) - s(s+1)],$$

а положив здесь $s = 1/2$, $j = l \pm 1/2$, найдем

$$g_j = g_l \pm \frac{g_s - g_l}{2l+1} \quad \text{при} \quad j = l \pm 1/2. \tag{118.11}$$

С указанными выше значениями гиромагнитных множителей это дает для магнитного момента протона $\mu_p = g_j j$:

$$\begin{aligned} \mu_p &= \Big(1 - \frac{2{,}29}{j+1}\Big)j \quad \text{при} \quad j = l - 1/2, \\ \mu_p &= j + 2{,}29 \quad \text{при} \quad j = l + 1/2 \end{aligned} \tag{118.12}$$

и для магнитного момента нейтрона

$$\begin{aligned} \mu_n &= \frac{1{,}91}{j+1}j \quad \text{при} \quad j = l - 1/2. \\ \mu_n &= -1{,}91 \quad \text{при} \quad j = l + 1/2 \end{aligned} \tag{118.13}$$

(*T. Schmidt*, 1937).

Если вне заполненных оболочек имеется всего один нуклон, формулы (118.12) или (118.13) непосредственно дают магнитный момент ядра. Для двух нуклонов сложение их магнитных моментов тоже производится элементарно (см. задачу 1). В случае большего числа нуклонов усреднение магнитного момента должно производиться с помощью волновой функции системы, должным образом составленной из индивидуальных волновых функций нуклонов. Задание нуклонной конфигурации и состояния ядра в целом позволяют сделать это однозначным образом в тех случаях, когда данной конфигурации может соответствовать всего одно состояние системы с заданными значениями J и T (см., например, задачу 3); в противном случае состояние ядра представляет собой смесь нескольких независимых состояний (с одинаковыми J, T) и, вообще говоря, остаются неизвестными коэффициенты в линейной комбинации, дающей волновую функцию ядра[1]).

[1]) Отметим, однако, что точность «одночастичной» схемы вычисления магнитных моментов ядер фактически оказывается невысокой. Пары значений (118.12) и (118.13) оказываются скорее верхним и нижним пределами, чем точными значениями моментов.

Наконец укажем, что наличие спин-орбитальной связи нуклонов в ядре приводит к появлению у протонов в ядре некоторого дополнительного (по отношению к (118.9)) магнитного момента (*M. Göppert-Mayer, J. H. Jensen*, 1952). Дело в том, что при явной зависимости оператора взаимодействия от скорости частицы переход к случаю наличия внешнего поля совершается путем замены оператора импульса согласно $\widehat{\mathbf{p}} \to \widehat{\mathbf{p}} - (e/c)\mathbf{A}$. Производя эту замену в (118.3) и воспользовавшись выражением (111.7) для векторного потенциала, найдем, что в гамильтониане протона появляется дополнительный член

$$\varphi(r)\frac{e}{cm_p}[\mathbf{nA}]\widehat{\mathbf{s}} = f(r)\frac{e}{2c\hbar}[\mathbf{r}[\mathbf{Hr}]]\widehat{\mathbf{s}} = f(r)\frac{e}{2c\hbar}[\mathbf{r}[\widehat{\mathbf{s}}\mathbf{r}]]\mathbf{H}.$$

Такой член эквивалентен возникновению дополнительного магнитного момента с оператором

$$\widehat{\mu}_{\text{доп}} = -\frac{e}{2c\hbar}f(r)[\mathbf{r}[\widehat{\mathbf{s}}\mathbf{r}]] = -\frac{e}{2c\hbar}r^2 f(r)\{\widehat{\mathbf{s}} - (\widehat{\mathbf{s}}\mathbf{n})\mathbf{n}\}. \qquad (118.14)$$

З а д а ч и

1. Определить магнитный момент системы двух нуклонов (с полным механическим моментом $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$), выразив его через магнитные моменты μ_1 и μ_2 каждого из нуклонов.

Р е ш е н и е. Аналогично выводу формулы (118.11) получим

$$\frac{\mu}{J} = \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_1}{j_1} + \frac{\mu_2}{j_2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_1}{j_1} - \frac{\mu_2}{j_2}\right)\frac{(j_1 - j_2)(j_1 + j_2 + 1)}{J(J+1)}.$$

2. Найти возможные состояния системы трех нуклонов с моментами $j = 3/2$ (и одинаковыми главными квантовыми числами).

Р е ш е н и е. Поступаем аналогично тому, как было сделано в § 67 при нахождении возможных состояний системы эквивалентных электронов. Каждый нуклон может находиться в одном из восьми состояний со следующими парами значений чисел (m_j, τ_ζ):

$$\begin{array}{cccc}(3/2,1/2), & (1/2,1/2), & (-1/2,1/2), & (-3/2,1/2),\\ (3/2,-1/2), & (1/2,-1/2), & (-1/2,-1/2), & (-3/2,-1/2).\end{array}$$

Комбинируя эти состояния по три различных, найдем следующие пары значений (M_J, T_ζ) для системы трех нуклонов:

$$\begin{array}{cccc}(7/2,1/2), & 2(5/2,1/2), & (3/2,3/2), & 4(3/2,1/2),\\ & (1/2,3/2), & 5(1/2,1/2) & \end{array}$$

(цифра перед скобками указывает число соответствующих состояний; состояний с отрицательными значениями M_J, T_ζ можно не выписывать). Им соответствуют состояния системы со следующими значениями чисел (J, T):

$$(7/2,1/2), \quad (5/2,1/2), \quad (3/2,3/2), \quad (3/2,1/2), \quad (1/2,1/2).$$

3. Определить магнитный момент основного состояния конфигурации двух нейтронов и одного протона в состояниях $p_{3/2}$ (с одинаковыми n) с учетом изотопической инвариантности [1]).

[1]) Такую конфигурацию (сверх заполненной оболочки $(1s_{1/2})^4$) имеет ядро ^{7}Li.

Р е ш е н и е. Основное состояние такой конфигурации имеет $J = 3/2$, а по указанному в тексте правилу его изоспин имеет наименьшее возможное значение $T = |T_\zeta| = 1/2$.

Определим волновую функцию системы, соответствующую наибольшему возможному значению $M_J = 3/2$. Это значение M_J может быть осуществлено (с учетом требований принципа Паули для двух одинаковых нуклонов) следующими тройками значений m_j соответственно для нуклонов p, n, n:

$$(3/2, 3/2, -3/2), \quad (3/2, 1/2, -1/2), \quad (1/2, 3/2, -1/2), \quad (1/2, 3/2, 1/2).$$

Поэтому искомая волновая функция $\psi^{JM_J}_{TT_\zeta}$ является линейной комбинацией вида

$$\Psi^{3/2\ 3/2}_{1/2\,-1/2} = a\big[\psi^{3/2}_{1/2}\,\psi^{\ 3/2}_{-1/2}\,\psi^{-3/2}_{-1/2}\big] + b\big[\psi^{3/2}_{1/2}\,\psi^{\ 1/2}_{-1/2}\,\psi^{-1/2}_{-1/2}\big] + \\ + c\big[\psi^{\ 3/2}_{-1/2}\,\psi^{1/2}_{1/2}\,\psi^{-1/2}_{-1/2}\big] + d\big[\psi^{\ 3/2}_{-1/2}\,\psi^{\ 1/2}_{-1/2}\,\psi^{-1/2}_{\ 1/2}\big], \quad (1)$$

где $[\ldots]$ обозначает нормированное антисимметризованное произведение (т. е. определитель вида (61.5)) индивидуальных волновых функций $\psi^{m_j}_{\tau_\zeta}$ нуклонов.

Функция (1) должна обращаться в нуль при воздействии на нее операторов

$$\widehat{T}_- = \sum_{i=1}^{3} \widehat{\tau}^{(i)}_- \quad \text{и} \quad \widehat{J}_+ = \sum_{i=1}^{3} \widehat{j}^{(i)}_+$$

(ср. задачу к § 67). Операторы $\widehat{\tau}(i)$ превращают протонную функцию i-го нуклона в нейтронную (а нейтронную функцию — в нуль). Легко видеть поэтому, что оператор $\widehat{T}_-$ обращает первый член в (1) в определитель с двумя одинаковыми строками, т. е. в нуль, а определители в трех остальных членах становятся одинаковыми; поэтому получаем условие $b + c + d = 0$. Далее, для отдельного нуклона с моментом $j = 3/2$ и различными значениями m_j имеем (согласно (27.12))

$$\widehat{j}_+\psi^{3/2} = 0, \quad \widehat{j}_+\psi^{1/2} = \sqrt{3}\psi^{3/2}, \quad \widehat{j}_+\psi^{-1/2} = 2\psi^{1/2}, \quad \widehat{j}_+\psi^{-3/2} = \sqrt{3}\psi^{-1/2}.$$

Отсюда легко найти, что при воздействии оператора $\widehat{J}_+$ на функцию (1) получается

$$\widehat{J}_+\Psi^{3/2\ 3/2}_{1/2\,-1/2} = \sqrt{3}(a + b - c)\big[\psi^{3/2}_{1/2}\,\psi^{\ 3/2}_{-1/2}\,\psi^{-1/2}_{-1/2}\big] + 2(c - d)\big[\psi^{\ 3/2}_{-1/2}\,\psi^{1/2}_{1/2}\,\psi^{\ 1/2}_{-1/2}\big]$$

(изменение знака некоторых членов связано с перестановкой строк определителя). Условие равенства этого выражения нулю дает

$$a + b - c = 0, \quad c - d = 0.$$

Вместе с условием нормировки функции (1) полученные соотношения дают

$$a = \frac{3}{\sqrt{15}}, \quad b = -\frac{2}{\sqrt{15}}, \quad c = d = \frac{1}{\sqrt{15}}.$$

Учитывая, что среднее значение проекции магнитного момента протона (или нейтрона) в состоянии с данным m_j есть $\mu_p m_j/j$ (или $\mu_n m_j/j$), найдем, что среднее значение момента системы, вычисленное с помощью волновой функции (1), равно

$$\mu = \overline{\mu}_z = \frac{9}{15}\mu_p + \frac{4}{15}\mu_p + \frac{1}{15}\left(\frac{1}{3}\mu_p + \frac{2}{3}\mu_n\right) + \frac{1}{15}\left(-\frac{1}{3}\mu_p + \frac{3}{4}\mu_n\right) = \frac{1}{15}(13\mu_p + \mu_n).$$

По формулам (118.12), (118.13) найдем, что для нуклона в состоянии $p_{3/2}$: $\mu_n = -1,91$, $\mu_p = 3,79$. В результате $\mu = 3{,}03$.

4. Определить магнитный момент ядра, в котором все нуклоны вне заполненных оболочек находятся в одинаковых состояниях, причем число протонов равно числу нейтронов.

Р е ш е н и е. Поскольку при $N = Z$ проекция изоспина $T_\zeta = 0$, то диагональные матричные элементы имеет только изотопически-скалярная часть оператора

$$\widehat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_n g_n \widehat{\mathbf{j}}_n + \sum_p g_p \widehat{\mathbf{j}}_p$$

(см. конец § 116). Выделяя эту часть в соответствии с формулой (116.5), найдем, что она равна

$$\frac{1}{2}(g_n + g_p) \sum_{n,p} \widehat{\mathbf{j}} = \frac{1}{2}(g_n + g_p)\widehat{\mathbf{J}}.$$

Поэтому полный средний магнитный момент ядра равен $(1/2)(g_n + g_p)J$.

5. Вычислить дополнительный магнитный момент нуклона с механическим моментом j, выразив его через величину спин-орбитального расщепления (118.6) (*M. Göppert-Mayer, J. H. Jensen*, 1952).

Р е ш е н и е. Усреднение угловой части оператора (118.14) (выражение в фигурных скобках в (118.14); обозначим его как $\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$) производится по формуле, полученной в задаче к § 29, и дает

$$\widehat{\bar{\boldsymbol{\sigma}}} \equiv \overline{\widehat{\mathbf{s}} - (\widehat{\mathbf{s}}\mathbf{n})\mathbf{n}} = \frac{2}{3}\widehat{\mathbf{s}} + \frac{(\widehat{\mathbf{s}}\widehat{\mathbf{l}})\widehat{\mathbf{l}} + \widehat{\mathbf{l}}(\widehat{\mathbf{s}}\widehat{\mathbf{l}}) - (2/3)l(l+1)\widehat{\mathbf{s}}}{(2l-1)(2l+3)}. \tag{2}$$

С другой стороны, после полного усреднения по движению нуклона среднее значение $\boldsymbol{\sigma}$ может быть направлено лишь по $\mathbf{j}$, т. е. $\widehat{\bar{\boldsymbol{\sigma}}} = a\widehat{\mathbf{j}}$; отсюда $a = (\widehat{\bar{\boldsymbol{\sigma}}}\widehat{\mathbf{j}})/\mathbf{j}^2$. Произведя проецирование вектора (2) на $\mathbf{j}$ (причем надо учесть, что оператор $\widehat{\mathbf{j}}$ коммутирует с $(\widehat{\mathbf{l}}\widehat{\mathbf{s}})$) и переходя к собственным значениям величин $\mathbf{ls}$, $\mathbf{l}^2$ и т. п., получим, после простого вычисления, следующее выражение для дополнительного магнитного момента нуклона (в единицах ядерного магнетона):

$$\mu_{\text{доп}} = \mp\overline{f(r)}\frac{m_p R^2}{\hbar^2}\frac{2j+1}{4(j+1)} \text{ при } j = l \pm 1/2 \tag{3}$$

(m_p — масса нуклона; R — радиус ядра; при усреднении $r^2 f$ множитель r^2 заменен на R^2 ввиду быстрого убывания $f(r)$ в глубь ядра). Среднее значение f в (3) может быть выражено через спин-орбитальное расщепление согласно (118.6).

§ 119. Несферические ядра

Система частиц, движущихся в сферически-симметричном поле, не может иметь вращательного спектра энергий; в квантовой механике понятие вращения для такой системы вообще не имеет никакого смысла. Это относится и к рассмотренной в предыдущем параграфе оболочечной модели ядра со сферически-симметричным самосогласованным полем.

Разделение энергии системы на внутреннюю и вращательную части в квантовой механике вообще не имеет строгого смы-

сла. Оно может иметь лишь приближенный характер и возможно в тех случаях, когда по тем или иным физическим причинам является хорошим приближением рассмотрение системы как совокупности частиц, движущихся в заданном поле, не обладающем сферической симметрией. Вращательная структура уровней появляется тогда как результат учета возможности вращения указанного поля по отношению к фиксированной системе координат. С таким случаем мы имели дело, например, в молекулах, электронные термы которых можно определять как уровни энергии системы электронов, движущихся в заданном поле фиксированных ядер.

Опыт показывает, что большинство ядер действительно не обладает вращательной структурой. Это означает, что хорошим приближением для них является сферически-симметричное самосогласованное поле, т. е. ядра обладают (с точностью до квантовых флуктуаций) сферической формой.

Существует, однако, и такая категория ядер, которые обладают энергетическим спектром вращательного типа (сюда относятся ядра в интервалах атомных весов примерно $150 < A < 190$ и $A > 220$). Это их свойство означает, что приближение сферически-симметричного самосогласованного поля для них совершенно непригодно. Самосогласованное поле для этих ядер должно в принципе искаться без каких-либо предварительных предположений о характере его симметрий с тем, чтобы форма ядра определилась также «самосогласованным» образом. Опыт показывает, что правильной моделью для ядер этой категории оказывается самосогласованное поле, имеющее ось симметрии и перпендикулярную к ней плоскость симметрии (т. е. имеющие симметрию эллипсоида вращения). Представление о несферических ядрах наиболее полно было разработано в работах *О. Бора* и *Моттельсона* (*A. Bohr, B. R. Mottelson*, 1952–1953).

Подчеркнем, что мы имеем дело с двумя качественно различными категориями ядер. Это проявляется, в частности, в том, что ядра оказываются либо сферическими, либо несферическими с отнюдь не малой «степенью несферичности».

Возникновению несферичности способствует наличие в ядре незаполненных оболочек; существенную роль в этом явлении играет, по-видимому, также явление спаривания нуклонов. Напротив, замкнутость оболочек способствует сферичности ядра. Характерным в этом смысле является дважды магическое ядро $^{208}_{82}\mathrm{Pb}$; в силу резко выраженной замкнутости его нуклонной конфигурации это ядро (а также и близкие к нему ядра) является сферическим, что и приводит к появлению разрыва в ряду несферических тяжелых ядер.

Уровни энергии несферического ядра представляются суммой двух частей: уровней «неподвижного» ядра и энергии его вращения как целого. У четно-четных ядер интервалы вращательной структуры уровней оказываются при этом малыми по сравнению с расстояниями между уровнями «неподвижного» ядра.

Классификация уровней несферического ядра во многом аналогична классификации уровней двухатомной молекулы (состоящей из одинаковых атомов), поскольку симметрия поля, в котором движутся частицы (нуклоны или электроны) в обоих случаях одинакова. Мы сможем поэтому непосредственно воспользоваться рядом результатов, полученных в гл. XI [1]).

Остановимся сначала на классификации состояний «неподвижного ядра». В поле с аксиальной симметрией сохраняется лишь проекция момента на ось симметрии. Поэтому каждое состояние ядра характеризуется прежде всего величиной Ω проекции его полного момента [2]), которая может иметь как целые, так и полуцелые значения. В зависимости от поведения волновой функции при изменении знака координат всех нуклонов (по отношению к центру ядра) уровни делятся на четные (g) и нечетные (u).

Кроме того, при $\Omega = 0$ дополнительно различаются положительные и отрицательные состояния — в зависимости от поведения волновой функции при отражении в плоскости, проходящей через ось ядра (см. § 78).

Основные состояния четно-четных несферических ядер являются состояниями 0_g (цифра указывает значение Ω), соответствующими равному нулю моменту и наиболее высокой симметрии волновой функции; это обстоятельство является результатом попарного спаривания всех нейтронов и всех протонов. Если же ядро содержит нечетное число протонов или нейтронов, то в нем можно рассматривать состояние «нечетного» нуклона в самосогласованном поле четно-четного «остова» ядра.

При этом значение Ω определяется проекцией момента этого нуклона. Аналогично, в нечетно-нечетном ядре значение Ω

[1]) Подчеркнем, что речь идет об аналогии с классификацией уровней именно двухатомной молекулы, а не симметричного волчка. Для системы частиц, движущихся в аксиально-симметричном поле, понятие вращения вокруг оси поля не имеет смысла так же, как не имеет смысла понятие вращения вокруг любой оси для системы в центрально-симметричном поле.

[2]) По определению, $\Omega \geqslant 0$ (подобно положительности квантового числа Λ в двухатомных молекулах). Напомним, что отрицательные значения числа Ω в случае двухатомных молекул могли возникать лишь в связи с тем, что Ω определялось как сумма $\Lambda + \Sigma$, причем Σ могло быть (в зависимости от относительных направлений орбитального момента и спина) как положительным, так и отрицательным.

складывается из проекций моментов нечетного нейтрона и нечетного протона ($\Omega = |\omega_p \pm \omega_n|$).

Следует в то же время подчеркнуть, что нельзя говорить об определенных значениях проекций орбитального момента и спина нуклона.

Дело в том, что хотя спин-орбитальная связь нуклона и мала по сравнению с энергией его взаимодействия с самосогласованным полем остова, но она не мала по сравнению с расстояниями между соседними уровнями энергии нуклона в этом поле; между тем именно последнее условие требовалось бы для применимости теории возмущений, позволившей бы в хорошем приближении рассматривать раздельно орбитальный момент и спин нуклона[1]).

Перейдем к вращательной структуре уровней несферического ядра. Интервалы этой структуры малы по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием нуклонов в ядре; такая ситуация соответствует случаю *a* теории двухатомных молекул (см. § 83).

Полный момент вращающегося ядра **J**, разумеется, сохраняется. При заданном Ω его величина J пробегает значения, начинающиеся от Ω:

$$J = \Omega, \quad \Omega + 1, \quad \Omega + 2, \ldots \tag{119.1}$$

(см. (83.2)). Дополнительное ограничение возможных значений J имеет место для ядер с $\Omega = 0$: в состояниях 0_g^+ и 0_u^- число J пробегает лишь четные значения, а в состояниях 0_g^- и 0_u^+ — нечетные (см. § 86). В частности, во вращательных уровнях основного терма четно-четных ядер (0_g^+) число J пробегает значения $0, 2, 4, \ldots$

Вращательная энергия ядра определяется формулой

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \tag{119.2}$$

где I — момент инерции ядра (относительно оси, перпендикулярной к его оси симметрии); эта формула соответствует аналогичному выражению теории двухатомных молекул (зависящий

[1]) В сферических ядрах тем не менее оказывалось возможным определить величину l в результате совместного применения сохранения четности и момента.

от J член в (83.6)). Наиболее низкому уровню соответствует наименьшее возможное значение J, т. е. $J = \Omega$.

В силу (119.2) вращательная структура уровней характеризуется определенными правилами интервалов, не зависящими (при заданном Ω) от других характеристик уровня. Так, компоненты вращательной структуры основного терма четно-четного ядра (с $J = 2, 4, 6, 8, \dots$) отстоят от наиболее глубокого уровня ($J = 0$) на расстояниях, относящихся как $1 : 3,\ 3 : 7 : 12 \dots$

Формула (119.2), однако, недостаточна для состояний с $\Omega = 1/2$, которое может иметь место у ядер с нечетным числом нуклонов.

В этом случае возникает сравнимый с (119.2) вклад в энергию, связанный со взаимодействием нечетного нуклона с центробежным полем вращающегося ядра. Его зависимость от J можно найти следующим образом.

Как известно из механики (см. I, § 39), энергия частицы во вращающейся системе координат содержит дополнительный член, равный произведению угловой скорости вращения на момент импульса частицы. Соответствующий член в гамильтониане ядра можно представить в виде $2b\widehat{\mathbf{K}}\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$, где b — некоторая постоянная; $\widehat{\mathbf{K}}$ — вращательный момент остова ядра (ядро без последнего нуклона), а $\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ — момент нуклона; последний надо понимать здесь в чисто формальном смысле (в действительности вектор момента нуклона в аксиальном поле ядра не существует), как оператор, аналогичный оператору спина $1/2$, дающий переходы между состояниями со значениями проекции момента $\pm 1/2$ — в соответствии со значением $\Omega = 1/2$ [1]). Поскольку $\mathbf{K} = \mathbf{J} - \boldsymbol{\sigma}$, то собственные значения этого оператора

$$2b\mathbf{K}\boldsymbol{\sigma} = b\Big[J(J+1) - K(K+1) - \frac{3}{4}\Big].$$

Добавив сюда для удобства не зависящую от J постоянную $b/2$, найдем, что эта величина равна $\pm b(J + 1/2)$ при $J = K \pm 1/2$.

Это выражение можно записать в виде $(-1)^{J-1/2}b(J + 1/2)$, если учесть, что момент K остова (представляющего собой четно-четное ядро) является четным числом. Таким образом,

[1]) Специфика случая $\Omega = 1/2$ как раз и заключается в существовании матричных элементов возмущения энергии для переходов между состояниями, отличающимися лишь знаком проекции момента и потому относящихся к одинаковой энергии. Это приводит к появлению сдвига энергии уже в первом порядке теории возмущений.

Рассматриваемое явление аналогично Λ-удвоению уровней двухатомной молекулы с $\Omega = 1/2$ (см. § 88).

окончательно получаем следующее выражение для вращательной энергии ядра с $\Omega = 1/2$:

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) + (-1)^{J-1/2} b\Big(J + \frac{1}{2}\Big) \tag{119.3}$$

(*A. Bohr, B. Mottelson*, 1953). Отметим, что если постоянная b положительна и достаточно велика, то уровень с $J = 3/2$ может оказаться лежащим ниже уровня с $J = 1/2$, т. е. может нарушиться нормальный порядок вращательных уровней, при котором низший уровень соответствует наименьшему возможному значению J.

Момент инерции несферического ядра не может быть вычислен как момент инерции твердого тела с заданной формой. Такое вычисление было бы возможно лишь, если бы нуклоны, движущиеся в самосогласованном поле ядра, можно было рассматривать как непосредственно не взаимодействующие друг с другом. В действительности же явление спаривания приводит к уменьшению момента инерции по сравнению со значением, соответствующим твердому телу.

Магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ несферического ядра складывается из магнитного момента «неподвижного» ядра и из момента, связанного с вращением ядра. Первый направлен (после усреднения по движению нуклонов в ядре) вдоль оси ядра; обозначив величину этого момента как μ', а единичный вектор вдоль оси ядра через $\mathbf{n}$, напишем его в виде $\mu'\mathbf{n}$. Магнитный же момент, связанный с вращением, направлен (после того же усреднения) вдоль вектора $\mathbf{J} - \Omega\mathbf{n}$ — полного механического момента ядра за вычетом момента нуклонов в «неподвижном ядре» [1]).

Таким образом,

$$\boldsymbol{\mu} = \mu'\mathbf{n} + g_r(\mathbf{J} - \Omega\mathbf{n}). \tag{119.4}$$

Здесь g_r есть гиромагнитный множитель вращения ядра. Поскольку вклад в магнитный момент при вращении дают только протоны, то

$$g_r = \frac{I_p}{I_p + I_n}, \tag{119.5}$$

где I_n и I_p — нейтронная и протонная части момента инерции ядра (для системы из одних только протонов должно было бы быть просто $g_r = 1$). Отношение (119.5), вообще говоря, не совпадает с отношением Z/A числа протонов к полной массе ядра.

[1]) Такая форма записи может быть применена лишь при $\Omega \neq 1/2$ (см. задачу 2).

После усреднения по вращению ядра магнитный момент направлен по сохраняющемуся вектору $\mathbf{J}$:

$$\overline{\widehat{\boldsymbol{\mu}}} = \frac{\mu}{J}\widehat{\mathbf{J}} = (\mu' - \Omega g_r)\overline{\mathbf{n}} + g_r\widehat{\mathbf{J}}.$$

Как обычно, умножаем обе части этого равенства на $\widehat{\mathbf{J}}$ и переходим к собственным значениям. В основном состоянии ядра $\Omega = J$ в результате находим

$$\mu = (\mu' + g_r)\frac{J}{J+1}. \tag{119.6}$$

З а д а ч и

1. Выразить квадрупольный момент Q вращающегося ядра через квадрупольный момент Q_0 относительно связанных с ядром осей (*A. Bohr*, 1951).

Р е ш е н и е. Оператор тензора квадрупольного момента вращающегося ядра выражается через Q_0 посредством

$$Q_{ik} = \frac{2}{3}Q_0\left(n_i n_k - \frac{1}{3}\delta_{ik}\right);$$

это есть симметричный тензор с равным нулю следом, составленный из компонент единичного вектора $\mathbf{n}$ вдоль оси ядра, причем $Q_{zz} = Q_0$. Усреднение по вращательному состоянию ядра проводится подобно решению задачи к § 29 с тем только отличием, что $n_i\widehat{J}_i = \Omega$, а не нулю и приводит к выражению вида (75.2) с

$$Q = Q_0\frac{3\Omega^2 - J(J+1)}{(2J+3)(J+1)}.$$

Для основного состояния ядра с $\Omega = J$ получим

$$Q = Q_0\frac{(2J-1)J}{(2J+3)(J+1)}.$$

При возрастании J отношение Q/Q_0 стремится к 1, но довольно медленно.

2. Определить магнитный момент в основном состоянии ядра с $\Omega = \frac{1}{2}$.

Р е ш е н и е. В этом случае оператор магнитного момента может быть записан с помощью введенного в тексте оператора $\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ в виде

$$\widehat{\mu} = 2\mu'\widehat{\boldsymbol{\sigma}} + g_r\widehat{\mathbf{K}}, \quad \widehat{\mathbf{K}} = \widehat{\mathbf{J}} - \widehat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

Дальнейшее вычисление аналогично произведенному в тексте. Если основному уровню ядра отвечает значение $J = \frac{1}{2}$ (при этом число $K = J - \frac{1}{2} = 0$), то получается $\mu = \mu'$. Если же в основном состоянии $J = \frac{3}{2}$ (при этом $K = J + \frac{1}{2} = 2$), то $\mu = \frac{9}{5}g_r - \frac{3}{5}\mu'$.

3. Определить энергии нескольких первых уровней вращательной структуры основного состояния четно-четного ядра, имеющего симметрию трехосного эллипсоида.

Р е ш е н и е. Основному состоянию четно-четного ядра соответствует наиболее симметричная волновая функция «неподвижного» ядра, т. е. функция с симметрией, отвечающей представлению A группы $\boldsymbol{D}_2$. Имеется поэтому всего $\dfrac{J}{2}+1$ (при четном J) или $\dfrac{J-1}{2}$ (при нечетном J) различных уровней при заданном значении J. Для $J=2$ они даются полученной в задачах к § 103 формулой (7), а для $J=3$ — формулой (8).

§ 120. Изотопическое смещение

Специфические свойства ядра (конечная масса, размеры, спин), отличающие его от неподвижного точечного центра кулонова поля, оказывают определенное влияние на электронные уровни энергии атома.

Одним из таких эффектов является так называемое *изотопическое смещение* уровней — изменение энергии уровня при переходе от одного изотопа данного элемента к другому. Фактически, конечно, представляет интерес не изменение энергии одного уровня, а изменение разности двух уровней, наблюдаемой в виде спектральной линии. По этой причине фактически надо рассматривать не энергию всей электронной оболочки атома в целом, а лишь ту ее часть, которая связана с электроном, участвующим в данном спектральном переходе.

В легких атомах основным источником изотопического смещения является эффект конечности массы ядра. Учет движения ядра приводит к появлению в гамильтониане атома члена

$$\frac{1}{2M}\Big(\sum_i \widehat{\mathbf{p}}_i\Big)^2,$$

где M — масса ядра, а $\mathbf{p}_i$ — импульсы электронов[1]). Поэтому связанное с данным эффектом изотопическое смещение находится как среднее значение

$$\frac{1}{2}\Big(\frac{1}{M_1}-\frac{1}{M_2}\Big)\overline{\Big(\sum_i \mathbf{p}_i\Big)^2}, \tag{120.1}$$

вычисленное по волновой функции данного состояния атома (M_1, M_2 — массы ядер изотопов).

[1]) В системе центра инерции атома сумма импульсов ядра и электронов равна нулю: $\mathbf{p}_{\text{яд}}+\sum \mathbf{p}_i=0$. Поэтому их полная кинетическая энергия

$$\frac{\mathbf{p}_{\text{яд}}^2}{2M}+\frac{1}{2m}\sum_i \mathbf{p}_i^2=\frac{1}{2M}\Big(\sum_i \mathbf{p}_i\Big)^2+\frac{1}{2m}\sum \mathbf{p}_i^2.$$

В тяжелых атомах основной вклад в изотопическое смещение связан с протяженностью ядра. Этот эффект фактически заметен лишь для уровней внешнего электрона, находящегося в s-состоянии, поскольку волновая функция s-состояния (в противоположность волновым функциям состояний с $l \neq 0$) не обращается в нуль при $r \to 0$ и потому вероятность нахождения электрона в «объеме ядра» сравнительно велика. Вычислим изотопическое смещение для этого случая [1]).

Пусть $\varphi(r)$ — истинный электростатический потенциал поля ядра, в отличие от потенциала Ze/r кулонова поля точечного заряда Ze. Тогда изменение энергии электрона, по сравнению с ее значением в чисто кулоновом поле Ze/r, дается интегралом

$$\Delta E = -e \int \Big(\varphi - \frac{Ze}{r}\Big)\psi^2(r)\, dV, \tag{120.2}$$

где $\psi(r)$ — волновая функция электрона (в s-состоянии эта функция сферически-симметрична и вещественна). Хотя интегрирование здесь формально распространено по всему пространству, но фактически стоящая в подынтегральном выражении разность $\varphi - Ze/r$ отлична от нуля лишь внутри объема ядра.

С другой стороны, волновая функция s состояния стремится при $r \to 0$ к постоянному пределу (см. § 32), причем это постоянное значение практически достигается уже вне ядра. Поэтому можно вынести ψ^2 из-под знака интеграла, заменив $\psi(r)$ ее значением при $r = 0$, вычисленным для кулонова поля точечного заряда.

Для дальнейшего преобразования интеграла воспользуемся тождеством $\Delta r^2 = 6$ и перепишем (120.2) в виде

$$\Delta E = -\frac{1}{6}e\psi^2(0)\int\Big(\varphi - \frac{Ze}{r}\Big)\Delta r^2 dV = -\frac{1}{6}e\psi^2(0)\int r^2\Delta\Big(\varphi - \frac{Ze}{r}\Big)\, dV$$

(при преобразовании объемного интеграла учтено, что возникающий при этом интеграл по бесконечно удаленной поверхности равен нулю). Но $\Delta\dfrac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$, а $r^2\delta(\mathbf{r}) = 0$ при всех r. Согласно же электростатическому уравнению Пуассона $\Delta\varphi = -4\pi\rho$, где в данном случае ρ — плотность распределения электрического заряда в ядре. В результате получим окончательно

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3}\psi^2(0)Ze^2\overline{r^2}, \tag{120.3}$$

[1]) Излагаемый ниже расчет, не учитывающий релятивистских эффектов в движении электрона вблизи ядра, справедлив при выполнении условия $Ze^2/\hbar c \ll 1$.

где $\overline{r^2} = \frac{1}{Ze}\int \rho r^2\, dV$ — протонный средний квадратичный радиус ядра (при однородном распределении протонов в ядре было бы $\overline{r^2} = 3R^2/5$, где R — геометрический радиус ядра). Изотопическое смещение уровня определяется разностью выражений (120.3) для двух изотопов.

В § 71 была произведена оценка величины $\psi(0)$ и выяснено, что она зависит от (предполагаемого большим) атомного номера как $\sqrt{Z}$. Поэтому величина расщепления (120.3) оказывается пропорциональной R^2Z^2.

§ 121. Сверхтонкая структура атомных уровней

Другим атомным эффектом, связанным со специфическими свойствами ядра, является расщепление атомных уровней энергии в результате взаимодействия электронов со спином ядра — так называемая *сверхтонкая структура* уровней. Ввиду слабости указанного взаимодействия интервалы этой структуры очень малы, в том числе по сравнению с интервалами тонкой структуры. Поэтому сверхтонкая структура должна рассматриваться для каждой из компонент тонкой структуры в отдельности.

Спин ядра будем обозначать в этом параграфе (в соответствии с тем, как это принято в атомной спектроскопии) через i, сохранив обозначение J для полного момента электронной оболочки атома. Полный момент атома (вместе с ядром) обозначим как $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{i}$. Каждая компонента сверхтонкой структуры характеризуется определенным значением величины этого момента. По общим правилам сложения моментов квантовое число F принимает значения

$$F = J + i, \quad J + i - 1, \ldots, |J - i|, \tag{121.1}$$

так что каждый уровень с заданным J расщепляется на $2i + 1$ (если $i < J$) или $2J + 1$ (если $i > J$) компонент.

Поскольку средние расстояния r электронов в атоме велики по сравнению с радиусом R ядра, основную роль в сверхтонком расщеплении играет взаимодействие электронов с мультипольными моментами ядра наиболее низких порядков. Таковыми являются магнитный дипольный и электрический квадрупольный моменты (средний дипольный момент равен нулю — см. § 75).

Магнитный момент ядра имеет порядок величины $\mu_{\text{яд}} \sim$ $\sim eRv_{\text{яд}}/c$, где $v_{\text{яд}}$ — скорости нуклонов в ядре. Энергия его взаимодействия с магнитным моментом электрона ($\mu_{\text{эл}} \sim e\hbar/mc$)

порядка

$$\frac{\mu_{\text{яд}}\mu_{\text{эл}}}{r^3} \sim \frac{e^2\hbar}{mc^2}\frac{Rv_{\text{яд}}}{r^3}. \tag{121.2}$$

Квадрупольный момент ядра $Q \sim eR^2$; энергия взаимодействия создаваемого им поля с зарядом электрона порядка

$$\frac{eQ}{r^3} \sim \frac{e^2R^2}{r^3}. \tag{121.3}$$

Сравнивая (121.2) и (121.3), мы видим, что магнитное взаимодействие (а потому и вызываемое им расщепление уровней) в $(v_{\text{яд}}/c)(\hbar/mcR) \sim 15$ раз больше квадрупольного взаимодействия; хотя отношение $v_{\text{яд}}/c$ сравнительно мало, зато отношение $\hbar/mcR$ велико.

Оператор магнитного взаимодействия электронов с ядром имеет вид

$$\widehat{V}_{iJ} = a\widehat{\mathbf{i}}\widehat{\mathbf{J}} \tag{121.4}$$

(аналогично спин-орбитальному взаимодействию электронов (72.4)). Зависимость вызываемого им расщепления уровней от F дается, следовательно, выражением

$$\frac{a}{2}F(F+1) \tag{121.5}$$

(ср. (72.5)).

Оператор же квадрупольного взаимодействия электронов с ядром составляется из оператора $\widehat{Q}_{ik}$ тензора квадрупольного момента ядра и компонент вектора $\widehat{\mathbf{J}}$ момента электронов. Он пропорционален составленному из этих операторов скаляру $\widehat{Q}_{ik}\widehat{J}_i\widehat{J}_k$, т. е. имеет вид

$$b\Big[\widehat{i}_i\widehat{i}_k + \widehat{i}_k\widehat{i}_i - \frac{2}{3}i(i+1)\delta_{ik}\Big]\widehat{J}_i\widehat{J}_k; \tag{121.6}$$

здесь учтено, что Q_{ik} выражается через оператор спина ядра формулой вида (75.2). Вычислив собственные значения оператора (121.6) (это делается в точности аналогично вычислениям в задаче 1 § 84), мы найдем, что зависимость квадрупольного сверхтонкого расщепления уровней от квантового числа F дается выражением

$$\frac{b}{2}F^2(F+1)^2 + \frac{b}{2}F(F+1)[1 - 2J(J+1) - 2i(i+1)]. \tag{121.7}$$

Эффект магнитного сверхтонкого расщепления в особенности заметен для уровней, связанных с внешним электроном, находящимся в s-состоянии, ввиду сравнительно большой вероятности нахождения такого электрона вблизи ядра.

Вычислим сверхтонкое расщепление для атома, содержащего один внешний s-электрон (*E. Fermi*, 1930). Этот электрон описывается сферически-симметричной волновой функцией $\psi(r)$ его движения в самосогласованном поле остальных электронов и ядра[1]).

Будем искать оператор взаимодействия электрона с ядром как оператор энергии — $\widehat{\mu}\widehat{\mathbf{H}}$ магнитного момента ядра $\widehat{\boldsymbol{\mu}} = \mu\widehat{\mathbf{i}}/i$ в магнитном поле, создаваемом (в начале координат) электроном. Согласно известной формуле электродинамики это поле

$$\widehat{\mathbf{H}} = \frac{1}{c}\int \frac{[\widehat{\mathbf{n}}\widehat{\mathbf{j}}]}{r^2}\,dV, \tag{121.8}$$

где $\widehat{\mathbf{j}}$ — оператор плотности тока, создаваемого движущимся электронным спином, а $\mathbf{r} = \mathbf{n}r$ — радиус-вектор из центра к элементу dV[2]). Согласно (115.4) имеем

$$\widehat{\mathbf{j}} = -2\mu_B c\,\mathrm{rot}(\psi^2\widehat{\mathbf{s}}) = -2\mu_B c\frac{d\psi^2(r)}{dr}[\mathbf{n}\widehat{\mathbf{s}}]$$

(μ_B — магнетон Бора). Написав $dV = r^2\,dr\,do$ и произведя интегрирование, находим

$$\widehat{\mathbf{H}} = -2\mu_B\int\limits_0^\infty \frac{d\psi^2}{dr}\,dr\int[\mathbf{n}[\mathbf{n}\widehat{\mathbf{s}}]]\,do = -2\mu_B\psi^2(0)\frac{8\pi}{3}\widehat{\mathbf{s}}.$$

Окончательно для оператора взаимодействия имеем

$$\widehat{V}_{is} = -\widehat{\boldsymbol{\mu}}\widehat{\mathbf{H}} = \frac{16\pi}{3i}\mu\mu_B\psi^2(0)\widehat{\mathbf{i}}\widehat{\mathbf{s}}. \tag{121.9}$$

Если полный момент атома $J = S = 1/2$, то сверхтонкое расщепление приводит к возникновению дублета ($F = i \pm 1/2$); согласно (121.5) и (121.9) найдем для расстояния между двумя уровнями дублета

$$E_{i+1/2} - E_{i-1/2} = \frac{8\pi}{3i}\mu\mu_B(2i+1)\psi^2(0). \tag{121.10}$$

[1]) Излагаемый ниже расчет предполагает выполнение условия $Ze^2/\hbar c \ll 1$ (ср. примеч. на с. 601).

[2]) См. II, § 43, формула (43.7); заметим, что в последней вектор $\mathbf{R}$ направлен в обратную сторону — от dV к центру (точке наблюдения поля).

Поскольку значение $\psi(0)$ пропорционально $\sqrt{Z}$ (см. § 71), величина этого расщепления растет пропорционально атомному номеру.

З а д а ч и

1. Вычислить сверхтонкое расщепление (связанное с магнитным взаимодействием) для атома, содержащего сверх замкнутых оболочек один электрон с орбитальным моментом l (*E. Fermi*, 1930).

Р е ш е н и е. Векторный потенциал и напряженность магнитного поля, создаваемого магнитным моментом ядра μ, равны

$$\mathbf{A} = \frac{[\boldsymbol{\mu}\mathbf{n}]}{r^2}, \quad \mathbf{H} = \frac{3\mathbf{n}[\boldsymbol{\mu}\mathbf{n}] - \boldsymbol{\mu}}{r^3}$$

($\operatorname{div}\mathbf{A} = 0$). С помощью этих выражений запишем оператор взаимодействия в виде

$$\frac{|e|}{mc}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \frac{|e|\hbar}{mc}\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{s}} = \frac{2\mu_B}{r^3}\hat{\boldsymbol{\mu}}[\hat{\mathbf{l}} + 3(\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n})\mathbf{n} - \hat{\mathbf{s}}].$$

После усреднения по состоянию с заданным значением j выражение в квадратных скобках будет направлено вдоль $\mathbf{j}$. Поэтому можно написать

$$\hat{V}_{ij} = 2\mu_B(\hat{\boldsymbol{\mu}}\hat{\mathbf{j}})[\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{j}}] + 3(\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n})(\mathbf{n}\hat{\mathbf{j}}) - \hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{j}}]\frac{\overline{r^{-3}}}{j(j+1)}.$$

Среднее значение $\overline{n_i n_k}$ было вычислено в задаче к § 29. Воспользовавшись им и переходя к собственным значениям, получим

$$\frac{2\mu_B\mu}{i}(\mathbf{ij})\left[\mathbf{lj} + \frac{2l(l+1)\mathbf{sj} - 6(\mathbf{sl})(\mathbf{jl})}{(2l-1)(2l+3)}\right]\frac{\overline{r^{-3}}}{j(j+1)},$$

откуда после простого вычисления окончательно находим

$$\frac{\mu_B\mu}{i}\frac{l(l+1)}{j(j+1)}F(F+1)\overline{r^{-3}},$$

где $\mathbf{F} = \mathbf{j} + \mathbf{i}$, а $j = l \pm 1/2$. Усреднение r^{-3} производится по радиальной части волновой функции электрона.

2. Определить зеемановское расщепление компонент сверхтонкой структуры атомного уровня (*S. A. Goudsmit, R. F. Bacher*, 1930).

Р е ш е н и е. В формуле (113.4) (мы предполагаем поле настолько слабым, что вызываемое им расщепление мало по сравнению с интервалами сверхтонкой структуры) усреднение должно теперь производиться не только по электронному состоянию, но и по направлениям ядерного спина. В результате первого усреднения получается $\Delta E = \mu_B g_J J_z H$ с прежним g_J (113.7). Второе усреднение дает, аналогично (113.5),

$$\overline{J_z} = \frac{(\mathbf{JF})}{\mathbf{F}^2}M_F.$$

Таким образом, окончательно получаем

$$\Delta E = \mu_B g_F H M_F, \quad g_F = g_J\frac{F(F+1) + J(J+1) - i(i+1)}{2F(F+1)}.$$

§ 122. Сверхтонкая структура молекулярных уровней

Сверхтонкая структура уровней энергии молекулы имеет природу, аналогичную природе сверхтонкой структуры атомных уровней.

У огромного большинства молекул полный электронный спин равен нулю. Основным источником сверхтонкого расщепления уровней является для них квадрупольное взаимодействие ядер с электронами; при этом, конечно, во взаимодействии участвуют лишь те из ядер, спин i которых отличен от 0 или $1/2$ — в противном случае квадрупольный момент равен нулю.

Ввиду сравнительной медленности движения ядер в молекуле усреднение оператора квадрупольного взаимодействия по состоянию молекулы производится в два этапа: сначала должно быть произведено усреднение по электронному состоянию при закрепленных ядрах, а затем — усреднение по вращению молекулы.

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу. В результате первого этапа усреднения взаимодействие каждого из ядер с электронами выразится оператором, пропорциональным скаляру $\widehat{Q}_{ik}n_in_k$, составленному из оператора тензора квадрупольного момента ядра и единичного вектора $\mathbf{n}$ в направлении оси молекулы — единственной величины, определяющей ориентацию молекулы относительно направления спина ядра. Учитывая, что $\widehat{Q}_{ii}=0$, этот оператор можно представить в виде

$$b\widehat{i}_i\widehat{i}_k\Big(n_in_k-\frac{1}{3}\delta_{ik}\Big); \tag{122.1}$$

при заданной величине проекции i_ζ спина ядра на ось молекулы эта величина равна $b\Big[i_\zeta^2-\frac{1}{3}i(i+1)\Big]$.

В результате же усреднения оператора (122.1) по вращению молекулы он оказывается выраженным через оператор $\widehat{\mathbf{K}}$ сохраняющегося вращательного момента. Усреднение произведения n_in_k производится по формуле, полученной в задаче к § 29 (с вектором $\mathbf{K}$ вместо $\mathbf{l}$), и дает в результате

$$-\frac{b}{(2K-1)(2K+3)}\widehat{i}_i\widehat{i}_k\Big[\widehat{K}_i\widehat{K}_k+\widehat{K}_k\widehat{K}_i-\frac{2}{3}\delta_{ik}K(K+1)\Big]. \tag{122.2}$$

Собственные значения этого оператора находятся так же, как это было указано для оператора (121.6).

В случае многоатомной молекулы вместо (122.1) получается, вообще говоря, оператор вида

$$b_{ik}\widehat{i}_i\widehat{i}_k, \tag{122.3}$$

где b_{ik} — тензор с равным нулю следом, представляющий собой определенную характеристику электронного состояния молекулы. После усреднения по вращению молекулы он оказывается выраженным через ее полный вращательный момент $\mathbf{J}$ формулой вида

$$\overline{b}_{ik} = b\Big[\widehat{J}_i\widehat{J}_k + \widehat{J}_k\widehat{J}_i - \frac{2}{3}J(J+1)\delta_{ik}\Big]. \tag{122.4}$$

Коэффициент b может быть в принципе выражен через компоненты тензора b_{ik} относительно главных осей инерции молекулы ξ, η, ζ; поскольку эти оси неподвижно связаны с молекулой, то компоненты $b_{\xi\xi}, \ldots$ являются не затрагиваемой усреднением характеристикой молекулы. Для этого рассмотрим скаляр $\overline{b_{ik}J_iJ_k}$. Вычисление с помощью (122.4) дает

$$\overline{b_{ik}J_iJ_k} = bJ(J+1)\Big[\frac{4}{3}J(J+1) - 1\Big] \tag{122.5}$$

(вычисление аналогично произведенному в задаче к § 29). С другой стороны, раскрывая тензорное произведение в осях ξ, η, ζ, получим

$$\overline{b_{ik}J_iJ_k} = b_{\xi\xi}\overline{J_\xi^2} + b_{\eta\eta}\overline{J_\eta^2} + b_{\zeta\zeta}\overline{J_\zeta^2}. \tag{122.6}$$

Здесь учтено, что средние значения произведений $J_\xi J_\zeta, \ldots$ равны нулю [1]). Средние значения квадратов $J_\xi^2, \ldots$ вычисляются в принципе по волновым функциям соответствующих вращательных состояний волчка. В частности, для симметричного волчка имеем просто

$$\overline{J_\zeta^2} = k^2, \overline{J_\xi^2} = \overline{J_\eta^2} = \frac{1}{2}[J(J+1) - k^2].$$

Если спины ядер равны $1/2$, квадрупольное взаимодействие отсутствует. Одним из основных источников сверхтонкого расщепления в этом случае является прямое магнитное взаимодействие ядерных магнитных моментов друг с другом. Оператор взаимодействия двух магнитных моментов $\boldsymbol{\mu}_1 = \mu_1\mathbf{i}_1/i_1$, $\boldsymbol{\mu}_2 = \mu_2\mathbf{i}_2/i_2$ дается формулой

$$\frac{\mu_1\mu_2}{i_1i_2r^3}[\widehat{\mathbf{i}}_1\widehat{\mathbf{i}}_2 - 3(\mathbf{i}_1\mathbf{n})(\mathbf{i}_2\mathbf{n})].$$

[1]) Действительно, в представлении, в котором матрица одной из компонент $\mathbf{J}$ (скажем J_ζ) диагональна, матрицы произведений $J_\xi J_\zeta$, $J_\eta J_\zeta$ содержат элементы лишь с изменением квантового числа k на 1; волновые же функции стационарных состояний асимметричного волчка содержат функции ψ_{Jk} со значениями k, отличающимися на четное число (см. § 103).

Для вычисления энергии расщепления он должен быть подвергнут усреднению по состоянию молекулы, подобному описанному выше.

При наличии в молекуле тяжелых атомов сравнимый вклад в сверхтонкое расщепление вносит, наряду с прямым, также и непрямое взаимодействие ядерных моментов через посредство электронной оболочки. С формальной точки зрения это взаимодействие представляет собой эффект второго приближения теории возмущений по отношению к взаимодействию ядерного спина с электронами. С помощью результатов § 121 легко найти, что отношение величины этого эффекта к эффекту прямого взаимодействия ядерных моментов порядка $(Ze^2/\hbar c)^2$; при больших Z оно сравнимо с единицей.

Наконец, определенный вклад в сверхтонкое расщепление молекулярных уровней дает эффект взаимодействия ядерного момента с вращением молекулы. Вращающаяся молекула, как движущаяся система зарядов, создает определенное магнитное поле; это поле может быть вычислено с помощью известных из электродинамики формул по заданной плотности тока $\mathbf{j} = \rho|\mathbf{\Omega r}|$, где ρ — плотность зарядов (электронов и ядер) в неподвижной молекуле, а $\mathbf{\Omega}$ — угловая скорость ее вращения. Величина расщепления уровней получается как энергия магнитного момента ядра в этом поле, причем компоненты угловой скорости молекулы должны быть выражены через компоненты ее момента (ср. § 103).

ГЛАВА XVII

УПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

§ 123. Общая теория рассеяния

В классической механике столкновения двух частиц полностью определяются их скоростями и прицельным расстоянием (расстоянием, на котором они прошли бы друг мимо друга при отсутствии взаимодействия). В квантовой механике меняется сама постановка вопроса, так как при движении с определенными скоростями понятие траектории, а с нею и прицельного расстояния теряет смысл. Целью теории является здесь лишь вычисление вероятности того, что в результате столкновения частицы отклонятся (или, как говорят, *рассеются*) на тот или иной угол. Мы говорим здесь о так называемых упругих столкновениях, при которых не происходит никаких превращений частиц или (если это частицы сложные) не меняется их внутреннее состояние.

Задача об упругом столкновении, как и всякая задача двух тел, сводится к задаче о рассеянии одной частицы с приведенной массой в поле $U(r)$ неподвижного силового центра[1]). Сведение осуществляется переходом к системе координат, в которой покоится центр инерции обеих частиц. Угол рассеяния в этой системе обозначим через θ. Он связан простыми формулами с углами θ_1 и θ_2 отклонения обеих частиц в «лабораторной» системе координат, в которой одна из частиц (вторая) до столкновения покоилась:

$$\operatorname{tg}\theta_1 = \frac{m_2 \sin\theta}{m_1 + m_2\cos\theta}, \quad \theta_2 = \frac{\pi-\theta}{2}, \tag{123.1}$$

где m_1, m_2 — массы частиц (см. I, § 17). В частности, если массы обеих частиц одинаковы ($m_1 = m_2$), то получается просто

$$\theta_1 = \frac{\theta}{2}, \quad \theta_2 = \frac{\pi-\theta}{2}; \tag{123.2}$$

[1]) Мы пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием частиц (если они обладают спином). Предполагая поле центрально-симметричным, мы тем самым исключаем здесь из рассмотрения также и такие процессы, как, например, рассеяние электронов на молекулах.

сумма $\theta_1+\theta_2 = \pi/2$, т. е. частицы разлетаются под прямым углом.

Ниже в этой главе мы пользуемся везде (где противное не оговорено особо) системой координат, связанной с центром инерции, а под m подразумевается приведенная масса сталкивающихся частиц.

Свободная частица, движущаяся в положительном направлении оси z, описывается плоской волной, которую мы запишем в виде $\psi = e^{ikz}$, т. е. выберем нормировку, при которой плотность потока в волне равна скорости частиц v. Рассеянные частицы описываются вдали от центра расходящейся сферической волной вида $f(\theta)e^{ikr}/r$, где $f(\theta)$ — некоторая функция угла рассеяния θ (угол между осью z и направлением рассеянной частицы); эту функцию называют *амплитудой рассеяния*. Таким образом, точная волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера с потенциальной энергией $U(r)$, должна иметь на больших расстояниях асимптотический вид

$$\psi \approx e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r}e^{ikr}. \tag{123.3}$$

Вероятность рассеянной частице пройти в единицу времени через элемент поверхности $dS = r^2do$ (do — элемент телесного угла) равна $vr^{-2}|f|^2dS = v|f|^2do$[1]. Ее отношение к плотности потока в падающей волне равно

$$d\sigma = |f(\theta)|^2do. \tag{123.4}$$

Эта величина имеет размерность площади и называется *эффективным сечением* (или просто *сечением*) рассеяния внутри телесного угла do. Если положить $do = 2\pi\sin\theta\,d\theta$, то мы получим сечение

$$d\sigma = 2\pi\sin\theta|f(\theta)|^2d\theta \tag{123.5}$$

для рассеяния в интервале углов между θ и $\theta + d\theta$.

Решение уравнения Шредингера, описывающее рассеяние в центральном поле $U(r)$, должно, очевидно, быть аксиально-симметричным относительно оси z — направления падающих частиц. Всякое такое решение может быть представлено в виде

[1]) В этом рассуждении молчаливо подразумевается, что падающий пучок частиц ограничен широкой (во избежание дифракционных эффектов), но конечной диафрагмой, как это и имеет место в реальных экспериментах по рассеянию. По этой причине нет интерференции между обоими членами в выражении (123.3); квадрат $|\psi|^2$ берется в точках, в которых отсутствует падающая волна.

суперпозиции волновых функций непрерывного спектра, отвечающих движению в данном поле частиц с заданной энергией $\hbar^2k^2/2m$ и орбитальными моментами с различными величинами l и равными нулю z-проекциями (эти функции не зависят от азимутального угла φ вокруг оси z, т. е. аксиально-симметричны). Таким образом, искомая волновая функция имеет форму

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos\theta) R_{kl}(r), \tag{123.6}$$

где A_l — постоянные, а $R_{kl}(r)$ — радиальные функции, удовлетворяющие уравнению

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{kl}}{dr}\right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2}U(r)\right]R_{kl} = 0. \tag{123.7}$$

Коэффициенты A_l должны быть выбраны так, чтобы функция (123.6) имела на больших расстояниях асимптотический вид (123.3). Покажем, что для этого надо положить

$$A_l = \frac{1}{2k}(2l+1)i^l \exp(i\delta_l), \tag{123.8}$$

где δ_l — фазовые сдвиги функций R_{kl}. Тем самым будет решена также и задача о выражении амплитуды рассеяния через эти фазы.

Асимптотический вид функции R_{kl} дается формулой (33.20)

$$R_{kl} \approx \frac{2}{r}\sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l) = \\ = \frac{1}{ir}\{(-i)^l \exp[i(kr+\delta_l)] - i^l \exp[-i(kr+\delta_l)]\}.$$

Подставив это выражение, а также (123.8) в (123.6), получим асимптотическое выражение волновой функции в виде

$$\psi \approx \frac{1}{2ikr}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)[(-1)^{l+1}e^{-ikr} + S_l e^{ikr}], \tag{123.9}$$

где введено обозначение

$$S_l = \exp(2i\delta_l). \tag{123.10}$$

С другой стороны, разложение плоской волны (34.2) после такого же преобразования есть

$$e^{ikz} \approx \frac{1}{2ikr}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)[(-1)^{l+1}e^{-ikr} + e^{ikr}].$$

Мы видим, что в разности $\psi - e^{ikz}$ все члены, содержащие множители e^{-ikr}, как и следовало, выпадают. Для коэффициента же при e^{ikr}/r в этой разности, т. е. для амплитуды рассеяния, находим

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(S_l - 1)P_l(\cos\theta). \tag{123.11}$$

Эта формула решает задачу о выражении амплитуды рассеяния через фазы δ_l (*H. Faxen, J. Holtsmark*, 1927)[1]).

Проинтегрировав $d\sigma$ по всем углам, мы получим полное сечение рассеяния σ, представляющее собой отношение полной вероятности рассеяния частицы (в единицу времени) к плотности потока в падающей волне. Подставляя (123.11) в интеграл

$$\sigma = 2\pi\int_0^{\pi}|f(\theta)|^2\sin\theta\,d\theta$$

и помня, что полиномы Лежандра с различными l взаимно ортогональны, а

$$\int_0^{\pi}P_l^2(\cos\theta)\sin\theta\,d\theta = \frac{2}{2l+1},$$

получим следующее выражение для полного сечения:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l. \tag{123.12}$$

Каждый из членов этой суммы представляет собой *парциальное* сечение σ_l для рассеяния частиц с заданным орбитальным

[1]) Принципиальный интерес представляет вопрос о восстановлении вида рассеивающего потенциала по предполагаемым известным фазам δ_l. Этот вопрос решен *И. М. Гельфандом, Б. М. Левитаном* и *В. А. Марченко*. Оказывается, что для определения $U(r)$ достаточно в принципе знать $\delta_0(k)$ как функцию волнового вектора во всей области от $k = 0$ до $k = \infty$, а также коэффициенты a_n в асимптотических (при $r \to \infty$) выражениях

$$R_{n0} \approx a_n e^{-\varkappa_n r}/r \quad (\varkappa_n = \sqrt{2m|E_n|}/\hbar)$$

волновых функций состояний, соответствующих дискретным (отрицательным) уровням энергии E_n, если таковые вообще имеются. Определение $U(r)$ по этим данным сводится к решению определенного линейного интегрального уравнения. Систематическое изложение этого вопроса можно найти в книге: *В. де Альфаро, Т. Редже*. Потенциальное рассеяние. –М.: Мир, 1966.

моментом l. Отметим, что максимальное возможное значение этого сечения есть

$$\sigma_{l\,\max} = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1). \tag{123.13}$$

Сравнив его с формулой (34.5), видим, что число частиц, рассеянных с моментом l, может оказаться в 4 раза большим числа таких частиц в падающем потоке. Это обстоятельство является чисто квантовым эффектом, связанным с интерференцией между рассеянными и нерассеянными частицами.

Ниже нам будет удобно пользоваться также *парциальными амплитудами* рассеяния f_l, которые мы определим как коэффициенты разложения

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)f_l P_l(\cos\theta). \tag{123.14}$$

Согласно (123.11) они связаны с фазами δ_l соотношением

$$f_l = \frac{1}{2ik}(S_l - 1) = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l} - 1), \tag{123.15}$$

а парциальные сечения

$$\sigma_l = 4\pi(2l+1)|f_l|^2. \tag{123.16}$$

З а д а ч а

Выразить амплитуду рассеяния через фазовые сдвиги в двумерном случае. Поле $U = U(\rho)$, $\rho = \sqrt{x^2+z^2}$. Поток частиц в направлении оси z.

Р е ш е н и е. В двумерном случае волновая функция вдали от рассеивателя представляет собой суперпозицию плоской и расходящейся цилиндрической волн:

$$\psi = e^{ikz} + f(\varphi)\frac{e^{ik\rho}}{\sqrt{-i\rho}}. \tag{1}$$

Здесь φ — угол между осью z и направлением рассеяния, $f(\varphi)$ — амплитуда рассеяния, имеющая в двумерном случае размерность корня из длины. Множитель $-i = \exp(-i\pi/2)$ под корнем введен для упрощения последующих формул. Сечение рассеяния, отнесенное к единице длины вдоль оси y, равно

$$d\sigma = |f|^2 d\varphi.$$

Оно имеет размерность длины.

Волновую функцию нужно разложить по функциям с определенной проекцией m углового момента на ось y, имеющим вид $Q_m(\rho)e^{im\varphi}$. Радиальные функции на больших расстояниях от рассеивателя отличаются от полученных в задаче к § 34 функций свободного движения только фазовым сдвигом:

$$Q_m(\rho) \approx i^m\sqrt{\frac{2}{\pi k\rho}}\sin\left[k\rho - \frac{\pi}{2}\left(m-\frac{1}{2}\right) + \delta_m\right],$$

причем $\delta_m = \delta_{-m}$. Повторяя рассуждения настоящего параграфа с использованием разложения плоской волны из задачи к § 34, находим, что функция с асимптотическим видом (1) дается рядом

$$\psi = \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{i\delta_m} Q_m(\rho) e^{im\varphi},$$

а амплитуда рассеяния равна

$$f(\varphi) = \frac{1}{i\sqrt{2\pi k}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} (e^{2i\delta_m} - 1) e^{im\varphi}. \tag{2}$$

Интегрируя, находим полное сечение

$$\sigma = \int_0^{2\pi} |f|^2 d\varphi = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sigma_m, \quad \text{где} \quad \sigma_m = \sigma_{-m} = \frac{4}{k} \sin^2 \delta_m.$$

Нетрудно убедиться в справедливости соотношения

$$\operatorname{Im} f(0) = \sqrt{\frac{k}{8\pi}}\sigma, \tag{3}$$

выражающего собой оптическую теорему для двумерного случая (см. ниже формулу (125.9)).

§ 124. Исследование общей формулы

Полученные формулы применимы в принципе к рассеянию в любом поле $U(r)$, обращающемся на бесконечности в нуль. Исследование этих формул сводится к исследованию свойств входящих в них фаз δ_l.

Для оценки порядка величины фаз δ_l с большими значениями l воспользуемся тем, что при больших l движение квазиклассично (см. § 49). Поэтому фаза волновой функции определяется интегралом

$$\int_{r_0}^{r} \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2} - \frac{2mU(r)}{\hbar^2}}\, dr + \frac{\pi}{4},$$

где r_0 есть корень подкоренного выражения ($r > r_0$ есть классически доступная область движения). Вычтя отсюда фазу

$$\int_{r_0}^{r} \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2}}\, dr + \frac{\pi}{4}$$

волновой функции свободного движения и положив $r \to \infty$, мы получим, по определению, величину δ_l. При больших l зна-

чение r_0 тоже велико; поэтому во всей области интегрирования $U(r)$ мало, и мы получаем приближенно

$$\delta_l = -\int_{r_0}^{\infty} \frac{mU(r)\,dr}{\hbar^2\sqrt{k^2 - \dfrac{(l+1/2)^2}{r^2}}}. \tag{124.1}$$

По порядку величины этот интеграл (если он сходится) равен

$$\delta_l \sim \frac{mU(r_0)r_0}{k\hbar^2}. \tag{124.2}$$

Порядок величины r_0 есть $r_0 \sim l/k$.

Если $U(r)$ обращается на бесконечности в нуль, как r^{-n} с $n > 1$, то интеграл (124.1) сходится и фазы δ_l конечны. Напротив, при $n \leqslant 1$ интеграл расходится, так что фазы δ_l оказываются бесконечными. Это относится к произвольным l, так как сходимость или расходимость интеграла (124.1) зависит от поведения $U(r)$ при больших r, а на больших расстояниях (где поле $U(r)$ уже слабо) радиальное движение квазиклассично при любом l. Как надо понимать формулы (123.11), (123.12) при бесконечных δ_l, будет указано ниже.

Рассмотрим сначала сходимость ряда (123.12), представляющего полное сечение рассеяния. При больших l фазы $\delta_l \ll 1$, как это видно из (124.1), если учесть, что $U(r)$ спадает быстрее, чем $1/r$. Поэтому можно положить $\sin^2\delta_l \approx \delta_l^2$, и, таким образом, сумма далеких членов ряда (123.12) будет порядка $\sum_{l\gg 1} l\delta_l^2$. Согласно известному интегральному признаку сходимости рядов следует, что рассматриваемый ряд сходится, если сходится интеграл $\int^{\infty} l\delta_l^2\,dl$. Подставив сюда (124.2) и заменив l на kr_0, получим интеграл

$$\int^{\infty} U^2(r_0)r_0^3 dr_0.$$

Если $U(r)$ спадает на бесконечности, как r^{-n} с $n > 2$, то этот интеграл сходится, и полное сечение конечно. Напротив, если поле $U(r)$ убывает, как $1/r^2$, или еще медленнее, то полное сечение оказывается бесконечным. Физически это связано с тем, что при медленном убывании поля с расстоянием вероятность рассеяния на малые углы становится очень большой. Напомним в этой связи, что в классической механике во всяком поле, обращающемся в нуль только при $r \to \infty$, частица, проходящая на любом сколь угодно большом, но конечном, прицельном расстоянии ρ, все же испытывает отклонение на некоторый малый,

но отличный от нуля угол; поэтому полное сечение рассеяния оказывается бесконечным при всяком законе спадания $U(r)$[1]). В квантовой механике такое рассуждение неприменимо уже потому, что говорить о рассеянии на некоторый угол можно лишь при условии, чтобы этот угол был велик по сравнению с неопределенностью в направлении движения частицы. Если же прицельное расстояние известно с точностью до $\Delta\rho$, то тем самым создается неопределенность $\hbar/\Delta\rho$ в поперечной компоненте импульса, т. е. неопределенность $\sim \hbar/(mv\Delta\rho)$ в угле.

Ввиду большой роли, которую играет рассеяние на малые углы при медленном законе убывания $U(r)$, естественно возникает вопрос — не будет ли расходиться амплитуда рассеяния $f(\theta)$ при $\theta = 0$ даже при $U(r)$, убывающем быстрее чем $1/r^2$. Положив в (123.11) $\theta = 0$, получаем для далеких членов суммы выражение, пропорциональное $\sum_{l\gg 1} l\delta_l$. Рассуждая как в предыдущем случае, приходим при отыскании критерия конечности суммы к интегралу

$$\int^{\infty} U(r_0) r_0^2 dr_0,$$

расходящемуся уже при $U(r) \sim r^{-n}$ $(n \leqslant 3)$. Таким образом, амплитуда рассеяния обращается в бесконечность при $\theta = 0$ $(n \leqslant 1)$ в полях, спадающих как $1/r^3$ или медленнее.

Наконец, остановимся на случае, когда сама фаза δ_l бесконечна, что имеет место при $U(r) \sim r^{-n} (n \leqslant 1)$. Заранее очевидно из полученных выше результатов, что при таком медленном убывании поля будет бесконечным как полное сечение, так и амплитуда рассеяния при $\theta = 0$. Остается, однако, вопрос о вычислении $f(\theta)$ для $\theta \neq 0$. Прежде всего заметим, что имеет место формула[2])

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) = 4\delta(1-\cos\theta). \qquad (124.3)$$

Другими словами, при всех $\theta \neq 0$ эта сумма равна нулю. Поэтому в выражении (123.11) для амплитуды рассеяния можно при $\theta \neq 0$

[1]) Это проявляется в расходимости интеграла $\int 2\pi\rho\, d\rho$, которым определяется в классической механике полное сечение.

[2]) Эта формула представляет собой разложение δ-функции по полиномам Лежандра и непосредственно проверяется умножением с обеих сторон на $\sin\theta P_l(\cos\theta)$ и интегрированием по $d\theta$. При этом интеграл $\int_0^{\infty} \delta(x)\, dx$ от четной функции $\delta(x)$ принимается равным $1/2$.

опустить единицу в квадратных скобках в каждом члене суммы, так что останется

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)e^{2i\delta_l}. \qquad (124.4)$$

Если умножить правую часть равенства на постоянный множитель $\exp(-2i\delta_0)$, то это не скажется на сечении, определяемом квадратом модуля $|f(\theta)|^2$, а фаза комплексной функции $f(\theta)$ изменится лишь на несущественную постоянную. С другой стороны, в разности $\delta_l - \delta_0$ выражений (124.1) расходящийся интеграл от $U(r)$ сокращается и остается некоторая конечная величина. Таким образом, для вычисления амплитуды рассеяния в рассматриваемом случае можно пользоваться формулой

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)e^{2i(\delta_l-\delta_0)}. \qquad (124.5)$$

§ 125. Условие унитарности для рассеяния

Амплитуда рассеяния в произвольном (не обязательно центральном) поле удовлетворяет определенным соотношениям, являющимся следствием некоторых общих физических требований.

Асимптотический вид волновой функции на больших расстояниях при упругом рассеянии в произвольном поле

$$\psi \approx e^{ikr\mathbf{nn}'} + \frac{1}{r}f(\mathbf{n},\mathbf{n}')e^{ikr}. \qquad (125.1)$$

Эта форма записи отличается от (123.3) в том отношении, что амплитуда рассеяния зависит здесь от направлений двух единичных векторов — вдоль направления падения частиц ($\mathbf{n}$) и вдоль направления рассеяния ($\mathbf{n}'$), а не только от угла между ними.

Любая линейная комбинация функций вида (125.1) с различными направлениями падения $\mathbf{n}$ тоже представляет некоторый возможный процесс рассеяния. Умножив функции (125.1) на произвольные коэффициенты $F(\mathbf{n})$ и проинтегрировав по всем направлениям $\mathbf{n}$ (элемент телесного угла do), напишем такую линейную комбинацию в виде интеграла

$$\int F(\mathbf{n})e^{ikr\mathbf{nn}'}do + \frac{e^{ikr}}{r}\int F(\mathbf{n})f(\mathbf{n},\mathbf{n}')do. \qquad (125.2)$$

Поскольку расстояние r сколь угодно велико, множитель $e^{ikr\mathbf{nn}'}$ в первом интеграле является быстро осциллирующей функцией направления переменного вектора $\mathbf{n}$. Значение интеграла определяется поэтому в основном областями вблизи тех значений $\mathbf{n}$, при которых показатель экспоненты имеет экстремум ($\mathbf{n} = \pm\mathbf{n}'$). В каждой из областей множитель $F(\mathbf{n}) \approx F(\pm\mathbf{n}')$ можно вынести за знак интеграла, после чего интегрирование дает [1])

$$2\pi i F(-\mathbf{n}')\frac{e^{-ikr}}{kr} - 2\pi i F(\mathbf{n}')\frac{e^{ikr}}{kr} + \frac{e^{ikr}}{r}\int f(\mathbf{n},\mathbf{n}')F(\mathbf{n})\,do.$$

Перепишем это выражение в компактном операторном виде, опустив общий множитель $2\pi i/k$:

$$\frac{e^{-ikr}}{r}F(-\mathbf{n}') - \frac{e^{ikr}}{r}\widehat{S}F(\mathbf{n}'), \tag{125.3}$$

где

$$\widehat{S} = 1 + 2ik\widehat{f}, \tag{125.4}$$

а $\widehat{f}$ — интегральный оператор:

$$\widehat{f}F(\mathbf{n}') = \frac{1}{4\pi}\int f(\mathbf{n},\mathbf{n}')F(\mathbf{n})do. \tag{125.5}$$

Оператор $\widehat{S}$ называют *оператором* (или *матрицей*) *рассеяния,* или просто *S-матрицей*, он был впервые введен *В. Гейзенбергом* (1943).

Первый член в (125.3) представляет собой сходящуюся к центру, а второй — расходящуюся от центра волну. Сохранение числа частиц при упругом рассеянии выражается равенством полных потоков частиц в сходящейся и расходящейся волнах. Другими словами, эти две волны должны иметь одинаковую нормировку. Для этого оператор рассеяния должен быть унитарным (см. § 12), т. е. должно быть

$$\widehat{S}\widehat{S}^{+} = 1, \tag{125.6}$$

или, подставив (125.4) и произведя перемножение:

$$\widehat{f} - \widehat{f}^{+} = 2ik\widehat{f}\widehat{f}^{+}. \tag{125.7}$$

[1]) Для вычисления интеграла смещаем путь интегрирования по переменной $\mu = \cos\theta$ (θ — угол между $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$) в плоскости комплексного μ так, чтобы он выгибался в сторону верхней полуплоскости, оставаясь закрепленным на своих концах $\mu = \pm 1$. Тогда при удалении от каждого из этих концов функция $e^{ikr\mu}$ быстро затухает.

Наконец, учитывая определение (125.5), перепишем окончательно *условие унитарности* для рассеяния в виде

$$f(\mathbf{n},\mathbf{n}') - f^*(\mathbf{n}',\mathbf{n}) = \frac{ik}{2\pi}\int f(\mathbf{n},\mathbf{n}'')f^*(\mathbf{n}',\mathbf{n}'')do''. \qquad (125.8)$$

При $\mathbf{n} = \mathbf{n}'$ интеграл в правой части равенства есть не что иное, как полное сечение рассеяния

$$\sigma = \int |f(\mathbf{n},\mathbf{n}'')|^2 do''.$$

Разность же в левой части равенства сводится в этом случае к мнимой части амплитуды $f(\mathbf{n},\mathbf{n})$. Таким образом, получаем следующее общее соотношение между полным сечением упругого рассеяния и мнимой частью амплитуды рассеяния на нулевой угол:

$$\operatorname{Im} f(\mathbf{n},\mathbf{n}) = \frac{k}{4\pi}\sigma \qquad (125.9)$$

(так называемая *оптическая теорема* для рассеяния).

Еще одно общее свойство амплитуды рассеяния может быть получено, исходя из требования симметрии по отношению к обращению времени. В квантовой механике эта симметрия выражается в том, что если функция описывает какое-либо возможное состояние, то и комплексно сопряженная функция ψ^* отвечает некоторому возможному состоянию (см. § 18). Поэтому волновая функция

$$\frac{e^{ikr}}{r}F^*(-\mathbf{n}') - \frac{e^{-ikr}}{r}\widehat{S}^*F^*(\mathbf{n}'),$$

комплексно сопряженная функции (125.3), тоже описывает некоторый возможный процесс рассеяния. Введем новую произвольную функцию $-\widehat{S}^*F^*(\mathbf{n}') = \Phi(-\mathbf{n}')$. Учитывая унитарность оператора $\widehat{S}$, имеем

$$F^*(\mathbf{n}') = -\widehat{S}^{*-1}\Phi(-\mathbf{n}') = -\widetilde{\widehat{S}}\Phi(-\mathbf{n}');$$

введя оператор $\widehat{P}$ инверсии координат, меняющий знак векторов $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$, напишем

$$F^*(-\mathbf{n}')\widehat{P}F^*(\mathbf{n}') = -\widehat{P}\widetilde{\widehat{S}}\widehat{P}\Phi(\mathbf{n}').$$

Таким образом, получаем обращенную по времени волновую функцию в виде

$$\frac{e^{-ikr}}{r}\Phi(-\mathbf{n}') - \frac{e^{ikr}}{r}\widehat{P}\widetilde{\widehat{S}}\widehat{P}\Phi(\mathbf{n}').$$

Она должна по существу совпадать с исходной волновой функцией (125.3). Сравнение показывает, что для этого должно выполняться условие

$$\widehat{P}\widetilde{\widehat{S}}\widehat{P} = \widehat{S}, \tag{125.10}$$

тогда обе функции отличаются лишь обозначением произвольной функции.

Соответствующее соотношение для амплитуды рассеяния получим, переходя от операторного равенства (125.10) к матричному. Транспонирование меняет местами начальный и конечный векторы $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$, а инверсия меняет их знаки. Поэтому имеем

$$S(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = S(-\mathbf{n}', -\mathbf{n}), \tag{125.11}$$

или, что то же:

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = f(-\mathbf{n}', -\mathbf{n}). \tag{125.12}$$

Это соотношение (так называемая *теорема взаимности*) выражает собой естественный результат: совпадение амплитуд двух процессов рассеяния, являющихся обращенными по времени друг по отношению к другу. Обращение времени переставляет начальное и конечное состояния и меняет направления движения частиц в них на обратные.

Для рассеяния в центральном поле полученные общие соотношения упрощаются. В этом случае амплитуда $f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$ зависит только от угла θ между $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$. Поэтому равенство (125.12) превращается в тождество. Условие же унитарности (125.8) принимает вид

$$\operatorname{Im} f(\theta) = \frac{k}{4\pi} \int f(\gamma) f^*(\gamma') do'', \tag{125.13}$$

где γ, γ' — углы между $\mathbf{n}$, $\mathbf{n}'$ и некоторым направлением $\mathbf{n}''$ в пространстве. Если представить $f(\theta)$ в виде разложения (123.14), то с помощью теоремы сложения для сферических функции (с.10) из (125.13) получим следующее соотношение для парциальных амплитуд:

$$\operatorname{Im} f_l = k|f_l|^2. \tag{125.14}$$

Эта формула может быть получена и непосредственно из выражения (123.15), согласно которому $|2ikf_l + 1|^2 = 1$. Оптическую теорему (125.9) в случае рассеяния в центральном поле тоже легко получить непосредственно из формул (123.11), (123.12).

Переписав (125.14) в виде $\operatorname{Im}(1/f_l) = -k$, мы видим, что амплитуда f_l должна иметь вид

$$f_l = \frac{1}{g_l - ik}, \tag{125.15}$$

где $g_l = g_l(k)$ — вещественная величина; она связана с фазой δ_l соотношением

$$g_l = k \operatorname{ctg} \delta_l. \tag{125.16}$$

В дальнейшем мы неоднократно будем пользоваться таким представлением амплитуды.

Проследим — для рассеяния в центральном поле — за связью между введенным выше понятием оператора рассеяния и величинами, фигурирующими в изложенной в § 123 теории.

Поскольку орбитальный момент в центральном поле сохраняется, оператор рассеяния коммутативен с оператором момента. Другими словами, S-матрица диагональна в l-представлении. При этом в силу унитарности оператора $\widehat{S}$ его собственные значения должны быть по модулю равны единице, т. е. имеют вид $\exp(2i\delta_l)$ с вещественными величинами δ_l. Легко видеть, что эти величины совпадают с фазовыми сдвигами волновых функций, так что собственные значения S-матрицы совпадают с введенными в § 123 величинами S_l (123.10); собственные же значения оператора $\widehat{f} = (\widehat{S} - 1)/(2ik)$ соответственно совпадают с парциальными амплитудами (123.15). Действительно, если в качестве функции $F(\mathbf{n})$ выбрать $P_l(\cos\theta)$ (при этом $F(-\mathbf{n}) = P_l(-\cos\theta) = (-1)^l P_l(\cos\theta)$), то волновая функция (125.3) должна совпасть с решением уравнения Шредингера, изображаемым отдельным членом суммы в (123.9); это и значит, что

$$\widehat{S} P_l(\cos\theta) = S_l P_l(\cos\theta).$$

Для плоской волны, падающей вдоль оси z, функция $F(\mathbf{n})$ в (125.3) есть δ-функция $F = 4\delta(1 - \cos\theta)$, где θ — угол между $\mathbf{n}$ и осью z, δ-функция определена здесь, как указано в примеч. на с. 616, а коэффициент перед ней выбран так, чтобы при подстановке в правую часть определения (125.5) получалось просто $f(\theta)$ (где теперь θ — угол между $\mathbf{n}'$ и осью z). Представив δ-функцию в виде (124.3)

$$F = 4\delta(1 - \cos\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) \tag{125.17}$$

и применив к ней оператор $\widehat{f}$, мы получим, как и следовало, амплитуду рассеяния в виде (123.14).

Наконец, сделаем еще следующее замечание. С математической точки зрения, условие унитарности (125.8) показывает, что не всякая наперед заданная функция $f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$ могла бы быть амплитудой рассеяния в каком-либо поле. В частности, не всякая функция $f(\theta)$ могла бы быть амплитудой рассеяния в каком-либо центральном поле. В силу (125.13) должно выполняться определенное соотношение между ее вещественной и мнимой частями. Если написать $f(\theta) = |f|e^{i\alpha}$, то при заданном для всех углов модуле $|f|$ соотношение (125.13) даст интегральное уравнение, из которого в принципе можно определить неизвестную фазу $\alpha(\theta)$. Другими словами, по известному для всех углов сечению рассеяния (квадрату $|f|^2$) можно в принципе восстановить и амплитуду. Это восстановление, однако, не вполне однозначно и определяет амплитуду лишь с точностью до замены

$$f(\theta) \to -f^*(\theta), \tag{125.18}$$

оставляющей инвариантным уравнение (125.13) и, конечно, не меняющей сечения $|f|^2$ (преобразование (125.18) эквивалентно одновременному изменению знака всех фаз δ_l в (123.11)). Эта неоднозначность, однако, устраняется, если амплитуда рассеяния рассматривается не только в зависимости от угла, но и от энергии. Мы увидим ниже (§ 128, 129), что аналитические свойства амплитуды как функции энергии не инвариантны относительно преобразования (125.18).

§ 126. Формула Борна

Сечение рассеяния может быть вычислено в общем виде в очень важном случае, когда рассеивающее поле может рассматриваться как возмущение[1]). В § 45 было показано, что это возможно при выполнении хотя бы одного из двух условий:

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} \tag{126.1}$$

или

$$|U| \ll \frac{\hbar v}{a} = \frac{\hbar^2}{ma^2} ka, \tag{126.2}$$

где a — радиус действия поля $U(r)$, а U — порядок его величины в основной области его существования. При выполнении первого

[1]) В развитой в § 123 общей теории это приближение соответствует случаю, когда все фазы δ_l малы; сверх того, необходимо, чтобы эти фазы могли быть вычислены из уравнения Шредингера, в котором потенциальная энергия рассматривается как возмущение (см. задачу 4).

условия рассматриваемое приближение применимо при всех скоростях. Из второго же условия видно, что оно во всяком случае применимо для достаточно быстрых частиц.

В соответствии с § 45 ищем волновую функцию в виде $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)}$, где $\psi^{(0)} = e^{i\mathbf{kr}}$ соответствует падающей частице с волновым вектором $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$. Из формулы (45.3) имеем

$$\psi^{(1)}(x, y, z) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U(x', y', z') e^{i(\mathbf{kr}' + kR)} \frac{dV'}{R}. \tag{126.3}$$

Выбрав рассеивающий центр в качестве начала координат, введем радиус-вектор $\mathbf{R}_0$ в точку наблюдения $\psi^{(1)}$ и обозначим через $\mathbf{n}'$ единичный вектор в направлении $\mathbf{R}_0$. Пусть радиус-вектор элемента объема dV' есть $\mathbf{r}'$, тогда $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 - \mathbf{r}'$. На больших расстояниях от центра $R_0 \gg r'$, так что

$$R = |\mathbf{R}_0 - \mathbf{r}'| \approx R_0 - \mathbf{r}'\mathbf{n}'.$$

Подставив это в (126.3), получим следующее асимптотическое выражение для $\psi^{(1)}$:

$$\psi^{(1)} \approx -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikR_0}}{R_0} \int U(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}'} dV'$$

(где $\mathbf{k}' = k\mathbf{n}'$ — волновой вектор частицы после рассеяния). Сравнивая с определением амплитуды рассеяния в (123.3), получим для нее выражение

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U e^{-i\mathbf{qr}} dV, \tag{126.4}$$

в котором мы произвели переобозначение переменных интегрирования и ввели вектор

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \tag{126.5}$$

с абсолютной величиной

$$q = 2k \sin\frac{\theta}{2}, \tag{126.6}$$

где θ — угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, т. е. угол рассеяния.

Наконец, возведя в квадрат модуль амплитуды рассеяния, получим следующую формулу для сечения рассеяния в элемент телесного угла do:

$$d\sigma = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int U e^{-i\mathbf{qr}} dV \right|^2 do. \tag{126.7}$$

Мы видим, что рассеяние с изменением импульса на $\hbar\mathbf{q}$ определяется квадратом модуля соответствующей компоненты Фурье поля U. Формула (126.7) была впервые получена *Борном* (*M. Born*, 1926); такое приближение в теории столкновений часто называют *борновским приближением.*

Отметим, что в этом приближении имеет место соотношение

$$f(\mathbf{k},\mathbf{k}') = f^*(\mathbf{k}',\mathbf{k}) \tag{126.8}$$

между амплитудами прямого и обратного (в буквальном смысле слова) процессов рассеяния, т. е. процессов, отличающихся друг от друга перестановкой начального и конечного импульсов, без изменения их знаков, как при обращении времени. Таким образом, в рассеянии появляется дополнительное (помимо теоремы взаимности (125.12)) свойство симметрии. Это свойство тесно связано с малостью амплитуд рассеяния в теории возмущений и непосредственно следует из условия унитарности (125.8), если пренебречь в нем интегральным членом, квадратичным по f [1]).

Формула (126.7) может быть получена также и другим способом (который, однако, оставляет неопределенной фазу амплитуды рассеяния). Именно, мы можем исходить из общей формулы (43.1), согласно которой вероятность перехода между состояниями непрерывного спектра дается формулой

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}|U_{fi}|^2\delta(E_f - E_i)d\nu_f.$$

В данном случае мы должны применить эту формулу к переходу из состояния падающей свободной частицы с импульсом $\mathbf{p}$ в состояние частицы с импульсом $\mathbf{p}'$, рассеянной в элемент телесного угла do'. В качестве интервала состояний $d\nu_f$ выбираем $d^3p'/(2\pi\hbar)^3$. Подставив для разности конечной и начальной энергий $E_f - E_i = (p'^2 - p^2)/2m$, имеем

$$dw_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} = \frac{4\pi m}{\hbar}|U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}|^2\delta(p'^2 - p^2)\frac{d^3p'}{(2\pi h)^3}. \tag{126.9}$$

Волновые функции падающей и рассеянной частиц — плоские волны. Поскольку в качестве интервала состояний $d\nu_f$ выбран элемент пространства $\mathbf{p}/(2\pi\hbar)$, то конечная волновая функция должна быть нормирована на δ-функцию от $\mathbf{p}/(2\pi\hbar)$:

$$\psi_{\mathbf{p}'} = e^{i\mathbf{p}'\mathbf{r}/\hbar}. \tag{126.10}$$

[1]) Отсюда ясно, что это свойство исчезает уже при переходе ко второму приближению теории возмущений. Мы убедимся в этом непосредственным образом в § 130 в связи с формулой (130.13).

Начальную же волновую функцию нормируем на единичную плотность потока

$$\psi_{\mathbf{p}} = \sqrt{\frac{m}{p}} e^{i\mathbf{pr}/\hbar}. \tag{126.11}$$

Тогда выражение (126.9) будет иметь размерность площади и представляет собой дифференциальное сечение рассеяния.

Наличие δ-функции в формуле (126.9) означает, что $p' = p$, т. е. абсолютная величина импульса не меняется, как и должно быть при упругом рассеянии. Можно исключить δ-функцию, перейдя к сферическим координатам в импульсном пространстве (т. е. заменив d^3p' на $p'^2 dp' do' = (1/2)p' d(p'^2) do'$) и проинтегрировав по $d(p'^2)$. Интегрирование сводится к замене абсолютного значения p' на p в подынтегральном выражении, и мы получим

$$d\sigma = \frac{mp}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int \psi^*_{\mathbf{p}'} U \psi_{\mathbf{p}} dV \right|^2 do'.$$

Подставив сюда функции (126.10), (126.11), мы снова вернемся к формуле (126.7).

В виде (126.7) эта формула применима к рассеянию в поле $U(x, y, z)$, являющемся функцией от координат в любой их комбинации, а не только от r. Но в случае центрального поля $U(r)$ она может быть подвергнута дальнейшему преобразованию.

В интеграле

$$\int U(r) e^{-i\mathbf{qr}} dV$$

воспользуемся сферическими пространственными координатами r, ϑ, φ с полярной осью, выбранной в направлении вектора $\mathbf{q}$ (полярный угол обозначаем через ϑ в отличие от угла рассеяния θ). Интегрирование по ϑ и φ может быть произведено, и в результате получим

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi U(r) e^{iqr\cos\vartheta} r^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, dr = 4\pi \int_0^\infty U(r) \frac{\sin qr}{q} r \, dr.$$

Подставив это выражение в (126.4), получим следующую формулу для амплитуды рассеяния в центрально-симметричном поле:

$$f = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty U(r) \frac{\sin qr}{q} r \, dr. \tag{126.12}$$

При $\theta = 0$ (т. е. $q = 0$) стоящий здесь интеграл расходится, если $U(r)$ убывает на бесконечности, как $1/r^3$, или медленнее (в согласии с общими результатами § 124).

Обратим внимание на следующее интересное обстоятельство. Импульс p частицы и угол рассеяния θ входят в (126.12) только через q. Таким образом, в борновском приближении сечение рассеяния зависит от p и θ только в комбинации $p\sin(\theta/2)$.

Возвращаясь к общему случаю произвольных полей $U(x, y, z)$, рассмотрим предельные случаи малых ($ka \ll 1$) и больших ($ka \gg 1$) скоростей.

При малых скоростях можно в интеграле (126.4) положить $e^{-i\mathbf{qr}} \approx 1$, так что амплитуда рассеяния

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int U\,dV, \tag{126.13}$$

а если $U = U(r)$, то

$$f = -\frac{2m}{\hbar^2}\int U(r)r^2dr. \tag{126.14}$$

Рассеяние оказывается здесь изотропным по направлениям и не зависящим от скорости, что находится в согласии с общими результатами § 132.

В обратном предельном случае больших скоростей рассеяние резко анизотропно и направлено вперед, в узком конусе с углом раствора $\Delta\theta \sim 1/ka$. Действительно, вне этого конуса величина q велика, множитель $e^{-i\mathbf{qr}}$ есть быстро осциллирующая функция и интеграл от его произведения на медленно меняющуюся функцию U близок к нулю.

Закон убывания сечения при больших значениях q не является универсальным и зависит от конкретного вида поля. Если поле $U(r)$ имеет какую-либо особенность при $r = 0$ или при каком-либо другом вещественном значении r, то определяющую роль в интеграле в (126.12) играет область вблизи этой точки и убывание сечения происходит по степенному закону. То же самое относится и к случаю, когда функция $U(r)$ не имеет особенности, но не является четной — основную роль в интеграле играет при этом область вблизи $r = 0$. Если же $U(r)$ есть четная функция r, то интегрирование можно формально распространить и на отрицательные значения r, т. е. производить его вдоль всей вещественной оси переменной r, после чего (если $U(r)$ не имеет особых точек на вещественной оси) можно сместить путь интегрирования в комплексную область до его «зацепления» за ближайшую комплексную особую точку. В результате при больших q интеграл оказывается убывающим по экспоненциальному

закону. Следует, однако, иметь в виду, что для вычисления этой экспоненциально малой величины борновское приближение, вообще говоря, непригодно (см. также § 131).

Хотя величина дифференциального сечения рассеяния внутри конуса $\Delta\theta \sim 1/ka$ от скорости в основном не зависит, но, благодаря уменьшению угла раствора конуса, полное сечение рассеяния (если интеграл $\int d\sigma$ вообще сходится) при больших энергиях убывает. Именно, полное сечение убывает вместе с величиной телесного угла, вырезываемого конусом, пропорционально $(\Delta\theta)^2 \sim 1/k^2a^2$, т. е. обратно пропорционально энергии.

Во многих физических применениях теории столкновений в качестве величины, характеризующей рассеяние, фигурирует интеграл

$$\sigma_{\text{tr}} = \int (1 - \cos\theta) d\sigma, \tag{126.15}$$

называемый часто *транспортным сечением*. Соображения, аналогичные указанным выше, показывают, что при больших скоростях эта величина обратно пропорциональна квадрату энергии.

З а д а ч и

1. Определить в борновском приближении сечение рассеяния сферической потенциальной ямой: $U = -U_0$ при $r < a$, $U = 0$ при $r > a$.

Р е ш е н и е. Вычисление интеграла в (126.12) приводит к результату:

$$d\sigma = 4a^2 \left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2 \frac{(\sin qa - qa\cos qa)^2}{(qa)^6}\, do.$$

Интегрирование по всем углам (которое удобно произвести, переходя к переменной $q = 2k\sin(\theta/2)$ и заменив do на $2\pi q\, dq/k^2$) дает полное сечение рассеяния

$$\sigma = \frac{2\pi}{k^2}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2 \left[1 - \frac{1}{(2ka)^2} + \frac{\sin 4ka}{(2ka)^3} - \frac{\sin^2 2ka}{(2ka)^4}\right].$$

В предельных случаях эта формула дает

$$\sigma = \frac{16\pi a^2}{9}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right) \quad \text{при } ka \ll 1,$$

$$\sigma = \frac{2\pi}{k^2}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2 \quad \text{при } ka \gg 1.$$

2. То же в поле $U = U_0 e^{-r^2/a^2}$.

Р е ш е н и е. Вычисление удобно производить по формуле (126.7), выбрав направление $\mathbf{q}$ в качестве направления одной из осей координат. В результате получим

$$d\sigma = \frac{\pi a^2}{4}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2 e^{-q^2a^2/2} do$$

и полное сечение

$$\sigma = \frac{\pi^2}{2k^2}\left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2}\right)^2(1-e^{-2k^2a^2}).$$

Условия применимости этих формул даются неравенствами (126.1), (126.2) с U_0 в качестве U. Кроме того, формула для $d\sigma$ неприменима, если показатель экспоненты велик по своей абсолютной величине [1]).

3. То же в поле $U = \dfrac{\alpha}{r}e^{-r/a}$.

Р е ш е н и е. Вычисление интеграла в (126.12) дает

$$d\sigma = 4a^2\left(\frac{\alpha ma}{\hbar^2}\right)^2\frac{do}{(q^2a^2+1)^2}.$$

Полное сечение

$$\sigma = 16\pi a^2\left(\frac{\alpha ma}{\hbar^2}\right)^2\frac{1}{4k^2a^2+1}.$$

Условие применимости этих формул получается из (126.1), (126.2) с α/a в качестве U: $\alpha ma/\hbar^2 \ll 1$ или $\alpha/\hbar v \ll 1$.

4. Определить фазы δ_l для рассеяния в центрально-симметричном поле в случае, соответствующем борновскому приближению.

Р е ш е н и е. Для радиальной волновой функции $\chi = rR$ движения в поле $U(r)$ и для функции $\chi^{(0)}$ свободного движения имеем уравнения (см. (32.10))

$$\chi'' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2}U\right]\chi = 0,$$

$$\chi^{(0)\prime\prime} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi^{(0)} = 0.$$

Умножив первое уравнение на $\chi^{(0)}$, второе — на χ, вычтя почленно одно из другого и проинтегрировав затем по dr (с учетом граничного условия $\chi = 0$ при $r = 0$), получим

$$\chi'(r)\chi^{(0)}(r) - \chi(r)\chi^{(0)\prime}(r) = \frac{2m}{\hbar^2}\int_0^r U\chi\chi^{(0)}dr.$$

Рассматривая U как возмущение, можем положить в правой части равенства $\chi \approx \chi^{(0)}$. При $r \to \infty$ в левой части равенства пользуемся асимптотическими выражениями (33.12), (33.20), в интеграл же подставляем точное выражение (33.10). В результате получаем

$$\sin\delta_l \approx \delta_l = -\frac{\pi m}{\hbar^2}\int_0^\infty U(r)[J_{l+1/2}(kr)]^2 r dr.$$

[1]) В неприменимости теории возмущений в этом случае легко убедиться, вычислив амплитуду рассеяния во втором приближении (см. ниже (130.13)): хотя предэкспоненциальный множитель в нем мал по сравнению с коэффициентом в члене первого приближения, но величина отрицательного показателя экспоненты оказывается в два раза меньшей.

Эту формулу можно было бы получить также и путем прямого разложения борновской амплитуды рассеяния (126.4) по полиномам Лежандра в соответствии с (123.11) (при малых δ_l).

5. Определить в борновском приближении полное сечение рассеяния в поле $U = \alpha/(r^2+a^2)^{n/2}$ с $n > 2$ для быстрых частиц ($ka \gg 1$).

Р е ш е н и е. Как будет видно, в данном случае в рассеянии основную роль играют парциальные амплитуды с большими моментами l. Поэтому сечение можно вычислять по формуле (123.11) с заменой в ней суммирования по l интегрированием; в борновском приближении все $\delta_l \ll 1$, так что

$$\sigma \approx \frac{4\pi}{k^2}\int\limits_0^\infty 2l\delta_l^2\, dl. \tag{1}$$

Фазы δ_l с большими l вычисляются по (124.1):

$$\delta_l = -\frac{\alpha m}{\hbar^2}\int\limits_{l/k}^\infty \frac{dr}{(r^2+a^2)^{n/2}(k^2 - l^2/r^2)^{1/2}}.$$

Подстановкой $r^2 + a^2 = (a^2 + l^2/k^2)/\xi$ интеграл приводится к известному интегралу Эйлера и дает

$$\delta_l = -\frac{m\alpha k^{n-2}}{2\hbar^2(a^2k^2+l^2)^{(n-1)/2}}\,\frac{\Gamma(1/2)\Gamma((n-1)/2)}{\Gamma(n/2)}. \tag{2}$$

Интеграл (1) определяется областью $l \sim ak \gg 1$, чем оправдывается сделанное предположение. Вычисление интеграла приводит к результату:

$$\sigma = \frac{\pi^2}{n-2}\left[\frac{\Gamma((n-1)/2)}{\Gamma(n/2)}\right]^2\left(\frac{m\alpha}{k\hbar^2 a^{n-2}}\right)^2. \tag{3}$$

Согласно (126.2) условие применимости борновского приближения в данном случае дается неравенством $m\alpha/(\hbar^2 k a^{n-1}) \ll 1$. Обратим внимание на зависимость $\sigma \sim k^{-2}$, соответствующую сделанным в тексте общим утверждениям.

6. Найти в борновском приближении амплитуду рассеяния в двумерном случае (поле $U = U(x,z)$; поток частиц падает в направлении оси z).

Р е ш е н и е. Использовав примеч. на с. 204 и известное асимптотическое выражение функции Ганкеля

$$H_0^{(1)}(u) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi u}}\,e^{i(u-\pi/4)} \text{ при } u \to \infty, \tag{4}$$

найдем для поправки к волновой функции на больших расстояниях ρ_0 от оси поля (ось y) выражение

$$\psi^{(1)} \approx \frac{f(\varphi)}{\sqrt{-i\rho_0}}e^{ik\rho_0},$$

где амплитуда рассеяния

$$f(\varphi) = -\frac{m}{\hbar^2\sqrt{2\pi k}}\int U(\boldsymbol{\rho})e^{-iq\rho}d^2\rho$$

($\boldsymbol{\rho} = (x,z)$ — двумерный радиус-вектор; $d^2\rho = dx\,dz$; φ — угол рассеяния в плоскости xz). В двумерном случае амплитуда рассеяния имеет размерность корня из длины, а сечение рассеяния $d\sigma = |f|^2 d\varphi$ — размерность длины.

§ 127. Квазиклассический случай

Проследим, каким образом происходит предельный переход от квантовомеханической теории рассеяния к классической.

Исключив из рассмотрения равный нулю угол рассеяния θ, мы можем написать амплитуду рассеяния, даваемую точной теорией, в виде (124.4)

$$f(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)e^{2i\delta_l}. \tag{127.1}$$

Мы знаем, что квазиклассические волновые функции характеризуются большой величиной их фазы. Поэтому естественно предположить заранее, что предельному переходу в теории рассеяния соответствуют большие фазы δ_l. Значение суммы (127.1) определяется в основном членами с большими l. Поэтому можно заменить $P_l(\cos\theta)$ асимптотическим выражением (49.7), которое напишем в виде

$$P_l(\cos\theta)\approx-\frac{i}{\sqrt{2\pi l\sin\theta}}\Big\{\exp\Big[i\Big(l+\frac{1}{2}\Big)\theta+i\frac{\pi}{4}\Big]-\\ -\exp\Big[-i\Big(l+\frac{1}{2}\Big)\theta-i\frac{\pi}{4}\Big]\Big\}.$$

Подставив это выражение в (127.1), получим

$$f(\theta)=\frac{1}{k}\sum_l\sqrt{\frac{l}{2\pi\sin\theta}}\Big(\exp\Big\{i\Big[2\delta_l-\Big(l+\frac{1}{2}\Big)\theta-\frac{\pi}{4}\Big]\Big\}-\\ -\exp\Big\{i\Big[2\delta_l+\Big(l+\frac{1}{2}\Big)\theta+\frac{\pi}{4}\Big]\Big\}\Big). \tag{127.2}$$

Экспоненциальные множители, рассматриваемые как функции от l, являются быстро осциллирующими функциями (поскольку их фазы велики). В связи с этим большинство членов суммы (127.2) взаимно уничтожаются. Сумма будет в основном определяться областью значений l, близких к тому, при котором показатель одной из экспонент имеет экстремум, т. е. близких к корню уравнения

$$2\frac{d\delta_l}{dl}\pm\theta=0. \tag{127.3}$$

В этой области имеется большое число членов ряда, для которых экспоненциальные множители сохраняют почти постоянные значения (показатели медленно меняются вблизи точки своего экстремума) и которые поэтому не будут взаимно уничтожаться.

Фазы δ_l в квазиклассическом случае могут быть написаны (см. § 124) как предел, к которому стремится при $r \to \infty$ разность фазы

$$\frac{\pi}{4} + \frac{1}{\hbar}\int_{r_0}^{r} \sqrt{2m[E-U(r)] - \frac{\hbar^2(l+1/2)^2}{r^2}}\, dr$$

квазиклассической волновой функции в поле $U(r)$ и фазы волновой функции свободного движения, равной $kr - \pi l/2$ (см. § 33). Таким образом,

$$\delta_l = \int_{r_0}^{\infty} \left[\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-U) - \frac{\hbar^2(l+1/2)^2}{r^2}} - k\right] dr + \frac{\pi}{2}\left(l+\frac{1}{2}\right) - kr_0. \quad (127.4)$$

Это выражение надо подставить в уравнение (127.3). При определении производной от интеграла надо помнить, что предел интегрирования r_0 тоже зависит от l, но получающийся от этого член $k\, dr_0/dl$ сокращается с производной от члена $-kr_0$ в δ_l. Величина $\hbar(l+1/2)$ есть момент импульса частицы. В классической механике его можно написать в виде $m\rho v$, где ρ — *прицельное расстояние*, а v — скорость частицы на бесконечности.

Мы сделаем эту подстановку, после чего уравнение (127.3) примет окончательно вид

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{\rho\, dr}{r^2\sqrt{1 - \dfrac{U}{E} - \dfrac{\rho^2}{r^2}}} = \frac{\pi \pm \theta}{2}. \quad (127.5)$$

В поле отталкивания это уравнение имеет корень (для ρ) лишь при знаке минус перед θ в правой части, а в поле притяжения — при знаке плюс.

Уравнение (127.5) в точности совпадает с классическим уравнением, определяющим угол рассеяния по прицельному расстоянию (см. I, § 18). Легко убедиться и в том, что и для сечения действительно получается классическое выражение.

Для этого разложим показатель экспоненты в (127.2) по степеням $l' = l - l_0(\theta)$, где $l_0(\theta)$ определяется уравнениями (127.3)–(127.5). Будем для определенности рассматривать первый член в (127.2) и соответственно принимаем нижний знак в (127.3) (случай отталкивания). Заметив, что, согласно (127.3),

$$\left.\frac{d^2\delta_l}{dl^2}\right|_{l=l_0} = \frac{1}{2}\frac{d\theta}{dl_0},$$

имеем

$$i\Big[2\delta_l - \Big(l+\frac{1}{2}\Big)\theta - \frac{\pi}{4}\Big] \approx i\Big[2\delta_{l_0} - \Big(l_0+\frac{1}{2}\Big)\theta - \frac{\pi}{4}\Big] + \frac{i}{2}\frac{d\theta}{dl_0}l'^2.$$

Суммирование по l в (127.2) заменяем теперь интегрированием по dl' вблизи точки $l'=0$. Рассматривая при этом l' как комплексную переменную, направим путь интегрирования вблизи указанной точки вдоль направления наиболее крутого спада показателя экспоненты, т. е. под углом $\pi/4$ или $-\pi/4$ к вещественной оси, в зависимости от знака $d\theta/dl_0$. Другими словами, полагаем $l' = \xi\exp(\pm i\pi/4)$ и интегрируем по вещественным значениям ξ; ввиду быстрой сходимости интеграла его можно распространить от $-\infty$ до ∞:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\Big(-\frac{\xi^2}{2}\Big|\frac{d\theta}{dl_0}\Big|\Big)d\xi = \Big(2\pi\Big|\frac{dl_0}{d\theta}\Big|\Big)^{1/2}.$$

В результате получим

$$f(\theta) = \frac{1}{k}\Big(\frac{l_0}{\sin\theta}\Big|\frac{dl_0}{d\theta}\Big|\Big)^{1/2}\exp\Big\{i\Big[2\delta_{l_0} - \Big(l_0+\frac{1}{2}\Big)\theta - \frac{\pi}{4}\Big]\Big\}. \qquad (127.6)$$

Отсюда

$$d\sigma = |f|^2\cdot 2\pi\sin\theta\,d\theta = 2\pi\frac{l_0}{k^2}\Big|\frac{dl_0}{d\theta}\Big|\,d\theta, \qquad (127.7)$$

и после введения прицельного расстояния, согласно $\rho = l_0/k$, мы приходим к классической формуле $d\sigma = 2\pi\rho\,d\rho$.

Таким образом, условие классичности рассеяния при заданном угле θ заключается в том, чтобы было велико значение l, при котором имеет место (127.3), и чтобы было велико также и δ_l при этом значении l[1]). Это условие имеет простой смысл. Для того чтобы можно было говорить о классическом рассеянии на угол θ при пролетании частицы на прицельном расстоянии ρ, необходимо, чтобы квантовомеханические неопределенности в значениях того и другого были относительно малы: $\Delta\rho \ll \rho$, $\Delta\theta \ll \theta$. Неопределенность угла рассеяния имеет порядок величины $\Delta\theta \sim \Delta p/p$, где p — импульс частицы, а Δp — неопределенность его поперечной составляющей. Так как $\Delta p \sim \hbar/\Delta\rho \gg \hbar/\rho$,

[1]) Связь θ и ρ (даваемая формулой (127.5)) может оказаться неоднозначной; тогда одному и тому же значению θ отвечают более чем одно значение ρ. В таком случае амплитуда $f(\theta)$ дается суммой выражений (127.6) с соответствующими значениями l_0. В точках экстремума функции $\theta(\rho)$, производная $d\rho/d\theta$, а с нею и классическое дифференциальное сечение $d\sigma/do$ обращаются в бесконечность; вблизи этого угла классическое приближение, конечно, недостаточно (см. задачу 2).

то $\Delta\theta \gg \hbar/p\rho$, а потому во всяком случае и

$$\theta \gg \frac{\hbar}{\rho m v}. \tag{127.8}$$

Заменяя момент импульса $m\rho v$ на $\hbar l$, получим $\theta l \gg 1$, что совпадает с условием $\delta_l \gg 1$ (так как $\delta_l \sim l\theta$, как это видно из (127.3)).

Классический угол отклонения частицы можно оценить как отношение поперечного приращения импульса Δp за «время столкновения» $\tau \sim \rho/v$ к первоначальному импульсу mv. Сила, действующая в поле $U(r)$ на частицу на расстоянии ρ, есть $F = -dU(\rho)/d\rho$, поэтому $\Delta p \sim F\rho/v$, так что $\theta \sim \rho F/mv^2$. Эта оценка справедлива строго лишь, если угол $\theta \ll 1$, но по порядку величины ее можно продлить и до $\theta \sim 1$. Подставив это выражение в (127.8), получим условие квазиклассичности рассеяния в виде

$$|F|\rho^2 \gg \hbar v. \tag{127.9}$$

Это неравенство должно выполняться для всех значений ρ, при которых еще $|U(\rho)| \lesssim E$.

Если поле $U(r)$ убывает быстрее, чем $1/r$, то условие (127.9) во всяком случае перестает выполняться при достаточно больших ρ. Но большим ρ соответствуют малые θ; таким образом, рассеяние на достаточно малые углы во всяком случае не будет классическим. Если же поле спадает медленнее, чем $1/r$, то рассеяние на малые углы будет классическим; будет ли в этом случае классическим рассеяние на большие углы, зависит от характера хода поля на малых расстояниях.

Для кулонова поля $U = \alpha/r$ условие (127.9) выполняется, если $\alpha \gg \hbar v$. Это условие обратно тому, которое позволяет рассматривать кулоново поле как возмущение. Мы увидим, впрочем, что по случайным причинам квантовая теория рассеяния в кулоновом поле приводит к результату, совпадающему с классическим во всех случаях.

Задачи

1. Найти полное сечение квазиклассического рассеяния в поле, имеющем на достаточно больших расстояниях вид $U = \alpha/r^n$ с $n > 2$.

Решение. Имея в виду, что основную роль играют фазы δ_l с большими l, вычисляем их по формуле (124.1):

$$\delta_l = -\frac{m\alpha}{\hbar^2}\int\limits_{l/k}^{\infty} \frac{dr}{r^n\sqrt{k^2 - l^2/r^2}} = -\frac{m\alpha k^{n-2}}{2\hbar l^{n-1}}\frac{\Gamma(1/2)\Gamma((n-1)/2)}{\Gamma(n/2)} \tag{1}$$

(вычисление интеграла — ср. задачу 5 к § 126). Заменив суммирование в (123.12) интегрированием, запишем

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\int\limits_0^\infty 2l\sin^2\delta_l\, dl.$$

После подстановки $\delta_l = u$ и интегрирования по du по частям интеграл приводится к Г-функции. В результате получим

$$\sigma = 2\pi^{\frac{n}{n-1}}\sin\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{n-3}{n-1}\right)\right]\Gamma\left(\frac{n-3}{n-1}\right)\left[\frac{\Gamma((n-1)/2)}{\Gamma(n/2)}\right]^{\frac{2}{n-1}}\left(\frac{\alpha}{\hbar v}\right)^{\frac{2}{n-1}} \tag{2}$$

(при $n = 3$ раскрытие неопределенности дает $\sigma = 2\pi^2\alpha/\hbar v$).

Условие применимости этого результата заключается прежде всего в том, чтобы при $\delta_l \sim 1$ было $l \gg 1$; отсюда получаем неравенство

$$m\alpha k^{n-2}/\hbar^2 \gg 1.$$

Еще одно условие возникает из требования, чтобы поле $U(r)$ имело рассматриваемый вид уже на расстояниях

$$r \sim l/k \sim (m\alpha/\hbar^2 k)^{1/(n-1)}$$

(l из соотношения $\delta_l \sim 1$), которые играют основную роль в интеграле (1). Если этот вид достигается лишь на расстояниях $r \gg a$ (где a — характерные размеры поля), то отсюда возникает условие

$$m\alpha/(\hbar^2 k a^{n-1}) \gg 1,$$

устанавливающее верхний предел допустимых скоростей. Напомним, что в этом случае при достаточно больших скоростях (при условии $m\alpha/\hbar^2 k a^{n-1} \ll \ll 1$) имеет место зависимость $\sigma \propto k^{-2}$ (ср. задачу 5 § 126).

2. Найти угловое распределение рассеяния вблизи точки экстремума классического угла рассеяния $\theta(\rho)$ как функции прицельного расстояния $\rho = l/k$.

Р е ш е н и е. Наличие экстремума функции $\theta(l)$ при некотором $l = l_0$ означает, согласно (127.3), что фаза δ_l вблизи этой точки имеет вид

$$2\delta_l \approx 2\delta_{l_0} + \theta_0 l' + \frac{\alpha}{3}l'^3,$$

где $\theta_0 = \theta(l_0)$, $l' = l - l_0$ (снова выбираем для определенности случай нижнего знака в (127.3)); постоянная $\alpha < 0$ или $\alpha > 0$ соответственно в случаях максимума или минимума функции $\theta(l)$. Для амплитуды рассеяния получаем, вместо (127.6):

$$|f(\theta)| = \frac{1}{k}\left(\frac{l_0}{2\pi\sin\theta_0}\right)^{1/2}\left|\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{i\left(-l'\theta' + \frac{\alpha}{3}l'^3\right)\right\}dl'\right|,$$

где $\theta' = \theta - \theta_0$. Выразив интеграл через функцию Эйри, согласно (b.3), найдем окончательно для сечения рассеяния [1])

$$d\sigma = \frac{4\pi l_0}{\alpha^{2/3}k^2}\Phi^2\left(-\frac{\theta'}{\alpha^{1/3}}\right)d\theta'.$$

[1]) Этот тип рассеяния встречается в теории радуги, и его называют поэтому *радужным* рассеянием.

Дифференциальное сечение $d\sigma/d\theta'$ затухает в глубь классически недоступной области рассеяния ($\theta' > 0$ при $\alpha < 0$ или $\theta' < 0$ при $\alpha > 0$), а по другую сторону от точки $\theta' = 0$ испытывает колебания между нулем и постепенно убывающей амплитудой. Его максимальное значение достигается при $\theta'\alpha^{-1/3} = 1,02$; $\Phi^2 = 0,90$.

3. Найти угловое распределение квазиклассического рассеяния на малые углы, если классический угол отклонения θ обращается в нуль при некотором конечном значении $\rho = l_0/k$.

Р е ш е н и е. Предположенная квазиклассичность рассеяния в рассматриваемом случае означает, что $l_0 \gg 1$ и $\delta_{l_0} \gg 1$. Тогда в рассеянии существенны значения l, близкие к l_0. При малых $l' = l - l_0$ имеем

$$\delta_l \approx \delta_{l_0} + \frac{\beta}{2} l'^2$$

(тогда, согласно (127.3), $\theta = 0$ при $l' = 0$). Это выражение надо поставить в (127.1), причем $P_l(\cos\theta)$ может быть представлено в виде (49.6). Суммирование по l снова заменяется интегрированием по dl' вокруг точки $l' = 0$ [1]):

$$f = \frac{l_0}{ik} \exp(2i\delta_{l_0}) \int J_0(l\theta) \exp(i\beta l'^2) dl'.$$

Интеграл определяется областью $l' \sim \beta^{-1/2}$. Для углов $\theta \ll \sqrt{\beta}$ можно вынести функцию $J_0(l\theta)$ из-под знака интеграла, заменив ее значением при $l = l_0$. Оставшийся интеграл вычисляется, как объяснено в тексте. В результате находим для сечения [2])

$$d\sigma = \frac{\pi l_0^2}{\beta k^2} J_0^2(l_0\theta)\, do.$$

Аналогичный результат получается для сечения рассеяния на углы, близкие к π, если классический угол рассеяния обращается в π при некотором конечном (отличном от нуля) значении ρ.

§ 128. Аналитические свойства амплитуды рассеяния

Ряд важных свойств амплитуды рассеяния может быть установлен путем изучения ее как функции энергии рассеиваемой частицы E, формально рассматриваемой как комплексная переменная.

Рассмотрим движение частицы в поле $U(r)$, достаточно быстро обращающемся на бесконечности в нуль, — требуемая степень быстроты убывания будет указана ниже. Для упрощения последующих рассуждений будем сначала считать, что орбитальный момент частицы $l = 0$. Напишем асимптотический вид

[1]) Строго говоря, к этой амплитуде следует добавить член, отвечающий вкладу в рассеяние на малые углы от прицельных расстояний $\rho \to \infty$. Этот вклад, однако, вообще говоря, мал по сравнению с написанным.

[2]) Этот тип рассеяния называют *сиянием* в связи с определенными метеорологическими явлениями, в теории которых он встречается.

волновой функции — решения уравнения Шредингера с $l = 0$ для произвольного заданного значения E — в форме

$$\chi \equiv r\psi = A(E)\exp\Big(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\Big) + B(E)\exp\Big(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\Big), \quad (128.1)$$

и будем рассматривать E как комплексную переменную; будем при этом определять $\sqrt{-E}$ как положительную величину при вещественных отрицательных значениях E. Волновая функция предполагается нормированной каким-либо определенным условием, скажем, условием $\psi(0) = 1$.

На левой части вещественной оси ($E < 0$) экспоненциальные множители в первом и втором членах в (128.1) вещественны; один из них убывает, а другой возрастает при $r \to \infty$. Из условия вещественности χ следует, что функции $A(E)$ и $B(E)$ вещественны при $E < 0$; в свою очередь отсюда следует, что эти функции имеют комплексно сопряженные значения в любых двух точках, расположенных симметрично относительно вещественной оси:

$$A(E^*) = A^*(E), \quad B(E^*) = B^*(E). \quad (128.2)$$

Совершая переход с левой вещественной полуоси на правую полуось через верхнюю полуплоскость, мы получим асимптотическое выражение для волновой функции при $E > 0$ в виде

$$\chi = A(E)e^{ikr} + B(E)e^{-ikr}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (128.3)$$

Если же произвести переход через нижнюю полуплоскость, то мы получим бы

$$\chi = A^*(E)e^{-ikr} + B^*(E)e^{ikr.}$$

Поскольку χ должна быть однозначной функцией E, это значит, что

$$A(E) = B^*(E) \text{ при } E > 0 \quad (128.4)$$

(это соотношение следует также и непосредственно из вещественности χ при $E > 0$). Однако, благодаря неоднозначности корня $\sqrt{-E}$ в (128.1), сами коэффициенты $A(E)$ и $B(E)$ неоднозначны. Для устранения этой неоднозначности разрежем комплексную плоскость вдоль правой вещественной полуоси. Наличие разреза делает однозначным $\sqrt{-E}$ и тем самым обеспечивает однозначность определения функций $A(E)$ и $B(E)$. При этом на верхнем и нижнем краях разреза эти функции имеют комплексно сопряженные значения (в выражении (128.3) $A(E)$ и $B(E)$ берутся на верхнем краю разреза).

Разрезанную указанным образом комплексную плоскость будем называть *физическим листом* римановой поверхности. Согласно принятому нами определению на всем этом листе имеем

$$\operatorname{Re}\sqrt{-E} > 0. \tag{128.5}$$

В частности, на верхнем краю разреза определенный таким образом $\sqrt{-E}$ переходит в $-i\sqrt{E}$ [1]).

В (128.3) множители e^{ikr} и e^{-ikr}, а с ними и оба члена в χ — одинакового порядка величины; асимптотическое выражение вида (128.3) поэтому всегда законно. На всем же остальном физическом листе первый член в (128.1) экспоненциально затухает, а второй — возрастает при $r \to \infty$ (ввиду (128.5)). Поэтому оба члена в (128.1) оказываются различного порядка величины и это выражение, как асимптотическая форма волновой функции, может оказаться незаконным — малый член в нем на фоне большого может оказаться недопустимым превышением точности. Для законности выражения (128.1) отношение малого члена к большому не должно быть меньше относительного порядка величины потенциальной энергии (U/E), которой пренебрегают в уравнении Шредингера при переходе к асимптотической области. Другими словами, поле $U(r)$ должно удовлетворять условию: $U(r)$ убывает при $r \to \infty$ быстрее, чем

$$\exp\Big(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} r \operatorname{Re}\sqrt{-E}\Big). \tag{128.6}$$

Если это условие выполняется для любого $\operatorname{Re}\sqrt{-E} > 0$, т. е. если $U(r)$ убывает быстрее, чем

$$e^{-cr} \tag{128.6а}$$

с любой положительной постоянной c, асимптотическое выражение вида (128.1) справедливо на всем физическом листе. Будучи решением уравнения с конечными коэффициентами, оно не имеет особенностей по E. Это значит, что функции $A(E)$ и $B(E)$ регулярны на всем физическом листе, за исключением точки $E = 0$; последняя, будучи точкой начала разреза, является точкой разветвления этих функций.

[1]) Везде ниже в этом параграфе мы изучаем свойства амплитуды рассеяния на физическом листе. В дальнейшем, однако, нам придется в некоторых случаях рассматривать также и второй, *нефизический* лист римановой поверхности (см. § 134). На этом листе

$$\operatorname{Re}\sqrt{-E} < 0. \tag{128.5а}$$

Переход с правой полуоси на нефизический лист осуществляется непосредственно вниз, через разрез.

Связанным состояниям частицы в поле $U(r)$ соответствуют волновые функции, обращающиеся при $r \to \infty$ в нуль. Это значит, что второй член в (128.1) должен отсутствовать, т. е. дискретным уровням энергии соответствуют нули функции $B(E)$. Поскольку уравнение Шредингера имеет лишь вещественные собственные значения, все нули $B(E)$ на физическом листе вещественны (и расположены на левой части вещественной оси).

Функции $A(E)$ и $B(E)$ при $E > 0$ непосредственно связаны с амплитудой рассеяния в поле $U(r)$. Действительно, сравнив (128.3) с асимптотическим выражением χ, написанным в форме (33.20)

$$\chi = \text{const} \cdot [e^{i(kr+\delta_0)} - e^{-i(kr+\delta_0)}], \tag{128.7}$$

мы видим, что

$$-\frac{A(E)}{B(E)} = e^{2i\delta_0(E)}. \tag{128.8}$$

Амплитуда же рассеяния с моментом $l = 0$ есть, согласно (123.15),

$$f_0 = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_0} - 1) = \frac{\hbar}{2\sqrt{-2mE}}\left(\frac{A}{B} + 1\right); \tag{128.9}$$

при этом A и B берутся на верхнем краю разреза.

Рассматривая теперь амплитуду рассеяния как функцию E на всем физическом листе, мы видим, что дискретные уровни энергии являются ее простыми полюсами. Если поле $U(r)$ удовлетворяет условию (128.6а), то, согласно сказанному выше, амплитуда рассеяния не имеет других особых точек [1]).

Вычислим вычет амплитуды рассеяния относительно полюса, который она имеет в каком-либо дискретном уровне $E = E_0 < 0$. Для этого напишем уравнения, которым удовлетворяют функция χ и ее производная по энергии:

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\chi = 0, \quad \left(\frac{\partial\chi}{\partial E}\right)'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\frac{\partial\chi}{\partial E} = -\frac{2m}{\hbar^2}\chi.$$

Умножив первое на $\partial\chi/\partial E$, второе — на χ, вычтя почленно одно из другого и проинтегрировав по dr, получим

$$\chi'\frac{\partial\chi}{\partial E} - \chi\left(\frac{\partial\chi}{\partial E}\right)' = \frac{2m}{\hbar^2}\int_0^r \chi^2 dr. \tag{128.10}$$

[1]) За исключением точки $E = 0$, являющейся особой ввиду указанной выше особенности функций $A(E)$ и $B(E)$. Амплитуда рассеяния, однако, остается при $E \to 0$ конечной (см. § 132). Ниже мы, для краткости, не будем каждый раз делать эту оговорку.

Применим это соотношение при $E = E_0$ и $r \to \infty$. Интеграл в правой части равенства при $r \to \infty$ обращается в единицу, если волновая функция связанного состояния нормирована обычным условием $\int \chi^2 dr = 1$. В левую же часть подставляем χ из (128.1), учитывая при этом, что вблизи точки $E = E_0$

$$A(E) \approx A(E_0) \equiv A_0, \quad B(E) \approx (E + |E_0|)\frac{dB}{dE}\Big|_{E=E_0} \equiv \beta(E + |E_0|).$$

В результате получаем $\beta = -\dfrac{1}{A_0\hbar}\sqrt{\dfrac{m}{2|E_0|}}$.

С помощью этих выражений найдем, что вблизи точки $E = E_0$ главный член в амплитуде рассеяния (совпадающий с амплитудой для $l = 0$) имеет следующий вид:

$$f = -\frac{\hbar^2 A_0^2}{2m}\frac{1}{E + |E_0|}. \tag{128.11}$$

Таким образом, вычет амплитуды рассеяния в дискретном уровне определяется коэффициентом A_0 в асимптотическом выражении

$$\chi = A_0 \exp\left(-\frac{\sqrt{2m|E_0|}}{\hbar}r\right) \tag{128.12}$$

нормированной волновой функции соответствующего стационарного состояния.

Возвращаясь к исследованию аналитических свойств амплитуды рассеяния, рассмотрим случаи, когда условие (128.6а) не выполняется. В таких полях в выражении (128.1) лишь возрастающий член является корректной частью асимптотической формы решения уравнения Шредингера на всем физическом листе. Соответственно этому, можно по-прежнему утверждать, что функция $B(E)$ не имеет особенностей.

Функция же $A(E)$ в этих условиях может быть определена в комплексной плоскости лишь как аналитическое продолжение функции, представляющей собой коэффициент в асимптотическом выражении χ на правой вещественной полуоси, где оба члена в χ являются законными. Такое продолжение, однако, дает теперь, вообще говоря, различные результаты в зависимости от того, производится ли оно с верхней или с нижней стороны разреза.

Для достижения однозначности мы условимся определять $A(E)$ в верхней и нижней полуплоскостях как аналитические продолжения соответственно с верхней и нижней сторон правой полуоси; разрез же при этом должен быть, вообще говоря,

продолжен на всю вещественную ось. Определенная таким образом функция по-прежнему обладает свойством $A(E^*) = A^*(E)$, но, вообще говоря, не вещественна ни на правой, ни на левой части вещественной оси. Она может также в принципе обладать особенностями.

Покажем, однако, что существует тем не менее категория полей, для которых функция $A(E)$ не обладает особенностями внутри физического листа, хотя условие (128.6а) не выполняется.

Для этого будем рассматривать χ как функцию комплексного r при заданном (комплексном) значении E. При этом достаточно ограничиться значениями E в верхней полуплоскости, поскольку значения функции $A(E)$ в обеих полуплоскостях комплексно сопряжены друг с другом. Для таких значений r, при которых Er^2 есть вещественное положительное число, оба члена в волновой функции (128.1) одинакового порядка, т. е. мы возвращаемся к той ситуации, которая имеет место для $E > 0$ и вещественных r, когда оба члена в асимптотическом выражении χ законны при любом стремящемся на бесконечности к нулю поле $U(r)$. Поэтому можно утверждать, что $A(E)$ не может иметь особых точек при таких значениях E, для которых $U(r) \to 0$, когда r стремится к ∞ вдоль луча, на котором $Er^2 > 0$. Когда E пробегает все значения в верхней полуплоскости, условие $Er^2 > 0$ выделяет правый нижний квадрант плоскости комплексного r. Таким образом, мы приходим к выводу, что $A(E)$ не имеет особенностей внутри физического листа также и в случаях, когда $U(r)$ удовлетворяет условию [1])

$$U(r) \to 0, \text{ когда } r \to \infty \text{ в правой полуплоскости} \qquad (128.13)$$

(*Л. Д. Ландау*, 1961).

Условия (128.6а) и (128.13) охватывают очень широкую категорию полей. Поэтому можно сказать, что амплитуда рассеяния, как правило, не имеет особенностей внутри обеих полуплоскостей. На самой же левой полуоси (которая входит в состав физического листа при отсутствии разреза на ней) амплитуда рассеяния имеет полюсы, соответствующие энергиям связанных состояний; при наличии разреза здесь могут находиться и другие особенности.

[1]) Ввиду вещественности $U(r)$ на вещественной оси имеет место равенство $U(r^*) = U^*(r)$; поэтому выполнение условия (128.13) в нижнем правом квадранте автоматически означает его выполнение во всей правой полуплоскости.

Последнее имеет место, в частности, для полей вида

$$U = \text{const} \cdot r^n e^{-r/a} \tag{128.14}$$

(с любым n). На отрезке $0 < -E < \hbar^2/(8ma^2)$ левой полуоси выполняется условие (128.6), так что на нем не должно быть разреза, и амплитуда рассеяния имеет здесь лишь полюсы, соответствующие связанным состояниям. На остальной части левой полуоси могут иметься также и *лишние* полюсы и другие особенности (*S. T. Ma*, 1946). Их появление связано с тем, что функция (128.14) перестает стремится к нулю, когда $r \to \infty$ вдоль луча, на котором $Er^2 > 0$, сразу же как только E попадает под левую полуось (т. е. указанный луч попадает влево за мнимую ось плоскости комплексного r).

Далее, рассмотрим аналитические свойства амплитуды рассеяния при $|E| \to \infty$. Когда $E \to +\infty$ вдоль вещественной оси, справедливо борновское приближение и амплитуда рассеяния стремится к нулю. Согласно сказанному выше такая же ситуация имеет место при стремлении E к бесконечности в комплексной плоскости вдоль какой-либо прямой $\arg E = \text{const}$, если при этом рассматривать такие комплексные значения r, для которых $Er^2 > 0$. Если $U \to 0$, когда $r \to \infty$ вдоль прямой $\arg r = -(1/2)\arg E$ и никаких особых точек на этой прямой $U(r)$ не имеет, то выполнено условие применимости борновского приближения и амплитуда рассеяния по-прежнему стремится к нулю. Когда $\arg E$ пробегает все значения от 0 до π, $\arg r$ пробегает значения от 0 до $-\pi/2$.

В результате мы приходим к заключению, что амплитуда рассеяния стремится к нулю на бесконечности во всех направлениях в плоскости E, если функция $U(r)$ в правой полуплоскости r не имеет особых точек и стремится к нулю на бесконечности.

Хотя мы говорили выше все время о рассеянии с моментом $l = 0$, но в действительности все изложенные результаты справедливы и для парциальных амплитуд рассеяния с любым отличным от нуля моментом. Разница в выводах состоит лишь в том, что вместо множителей $e^{\pm ikr}$ в асимптотических выражениях χ надо было бы писать точные радиальные волновые функции свободного движения (33.16)[1]).

[1]) Пользоваться же предельной формой (33.17) этих функций допустимо лишь при $E > 0$; в остальной плоскости E, где оба члена в χ — различных порядков величины, использование этих предельных выражений внесло бы в χ ошибку, вообще говоря, бóльшую, чем ошибка, соответствующая пренебрежению U в уравнении Шредингера.

Некоторые изменения надо ввести, при $l \neq 0$, в формулы (128.9) и (128.11). Вместо (128.7) имеем теперь

$$\chi_l = rR_l = \text{const} \cdot \left\{ \exp\left[i\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) \right] - \exp\left[-i\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) \right] \right\} \tag{128.15}$$

и для парциальной амплитуды f_l (определенной согласно (123.15)) получим

$$f_l = \frac{\hbar}{2\sqrt{-2mE}} \left[(-1)^l \frac{A}{B} + 1 \right]. \tag{128.16}$$

Главный же член в амплитуде рассеяния вблизи уровня $E = E_0$ с моментом l дается, вместо (128.11), формулой

$$f \approx (2l+1) f_l P_l(\cos\theta) = (-1)^{l+1} \frac{\hbar^2 A_0^2}{2m} \frac{1}{E + |E_0|} (2l+1) P_l(\cos\theta). \tag{128.17}$$

§ 129. Дисперсионное соотношение

В предыдущем параграфе мы изучали аналитические свойства парциальных амплитуд рассеяния с заданными значениями l. Мы видели, что эти свойства осложняются возможностью появления «лишних» особенностей и нерегулярности на бесконечности. Такими же свойствами обладает, очевидно, и полная амплитуда, рассматриваемая как функция энергии при заданных значениях угла рассеяния. Исключение представляет, однако, амплитуда рассеяния на угол нуль. Как мы сейчас покажем, ее аналитические свойства значительно проще.

Написав уравнение Шредингера для волновой функции рассеиваемой частицы в виде

$$\Delta\psi + k^2\psi = \frac{2mU}{\hbar^2}\psi, \tag{129.1}$$

будем рассматривать его формальным образом как волновое уравнение с правой частью, т. е. как известное из электродинамики уравнение запаздывающих потенциалов.

Решение этого уравнения, описывающее «излучение» в некотором направлении $\mathbf{k}'$ на больших расстояниях R_0 от центра, имеет, как известно, следующий вид (см. II, § 66):

$$\psi_{\text{расс}} = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikR_0}}{R_0} \int \frac{2mU}{\hbar^2} \psi e^{-i\mathbf{k}'r} dV. \tag{129.2}$$

В данном случае это выражение представляет собой волновую функцию рассеянной частицы и коэффициент при e^{ikR_0}/R_0 есть амплитуда рассеяния $f(\theta, E)$. В частности, положив $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ ($\mathbf{k}$ — волновой вектор падающей частицы), получим амплитуду рассеяния на угол 0:

$$f(0, E) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U\psi e^{-ikz}\, dV \tag{129.3}$$

(ось z направлена вдоль $\mathbf{k}$). Это выражение имеет, конечно, лишь формальный смысл, поскольку в подынтегральное выражение снова входит неизвестная волновая функция. Оно позволяет, однако, сделать определенные заключения об аналитических свойствах величины $f(0, E)$ как функции энергии E [1]).

Функция ψ под знаком интеграла состоит при больших r из двух частей — падающей и расходящейся волн. Последняя пропорциональна e^{ikr}, так что соответствующая часть интеграла содержит в подынтегральном выражении $e^{ik(r-z)}$. С другой стороны, при переходе в комплексную плоскость (с верхнего края разреза вдоль правой полуоси) ik заменяется на $-\sqrt{-2mE}/\hbar$, причем на всем физическом листе $\mathrm{Re}\,\sqrt{-E} > 0$. Поскольку $r \geqslant z$, то $\mathrm{Re}\,[ik(r-z)] < 0$ и интеграл сходится при любом комплексном E. Что касается падающей волны в ψ, пропорциональной e^{ikz}, то в соответствующей части интеграла экспоненциальные множители вообще сокращаются, так что и эта часть сходится.

Функция ψ в интеграле (129.3) однозначно определена при любом комплексном E как решение уравнения Шредингера, содержащее, помимо плоской волны, лишь затухающую (при $r \to \infty$) часть. Поэтому однозначно определен и весь сходящийся интеграл (129.2), так что его особенности могут возникать только в результате обращения ψ в бесконечность. Последнее имеет место в дискретных уровнях энергии [2]).

---

[1]) Подразумевается, конечно, что поле $U(r)$ убывает при $r \to \infty$ достаточно быстро для того, чтобы $f(0, E)$ (при $E > 0$) вообще существовало (см. § 124).

[2]) Во избежание недоразумений подчеркнем, что здесь речь идет о полной волновой функции системы ψ, нормированной условием равенства единице коэффициента при плоской волне в ее асимптотическом выражении (ср. (123.3)). В предыдущем же параграфе рассматривались части (ψ_l) волновой функции, отвечающие определенным значениям l, причем ψ_l предполагались нормированными каким-либо произвольным условием. Если разложить полную функцию ψ по функциям ψ_l, то последние войдут в ψ с коэффициентами, пропорциональными $1/B_l$; так, функция (128.3) с $l = 0$

Легко видеть также, что $f(0,E)$ остается конечной при $|E|\to\infty$. При больших $|E|$ в уравнении Шредингера (129.1) можно пренебречь членом с U, так что в ψ остается лишь плоская волна: $\psi\sim e^{ikz}$. В результате интеграл (129.2) переходит в

$$f(0,\infty)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int U\,dV,$$

что совпадает, как и следовало, с борновской амплитудой (126.4) рассеяния на угол 0 ($q=0$); обозначим ее через $f_B(0)$.

Таким образом, мы приходим к выводу, что амплитуда рассеяния на угол 0 регулярна на всем физическом листе (в том числе на бесконечности), за исключением лишь обязательных полюсов на левой вещественной полуоси в дискретных уровнях энергии[1]).

Рассмотрим интеграл

$$\frac{1}{2\pi i}\int\limits_C \frac{f(0,E')-f_B}{E'-E}\,dE', \tag{129.4}$$

взятый по изображенному на рис. 46 контуру, состоящему из бесконечно удаленной окружности и обхода вокруг разреза вдоль правой полуоси. Интеграл по окружности обращается в нуль, поскольку $f(0,\infty)-f_B=0$. Интегрирование же по обеим сторонам разреза дает

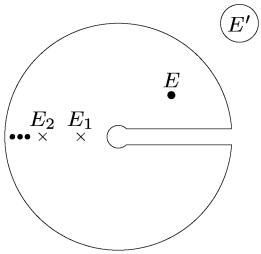


Рис. 46

$$\frac{1}{\pi}\int\limits_0^\infty \frac{\operatorname{Im} f(0,E')}{E'-E}\,dE;$$

здесь учтено, что по принятому в § 128 определению физическая амплитуда рассеяния для вещественных положительных значений E задается на верхней стороне разреза, а на нижней стороне имеет комплексно сопряженное значение.

С другой стороны, согласно теореме Коши интеграл (129.4) равен сумме $f(0,E)-f_B$ и вычетов R_n подынтегрального выражения во всех полюсах $E'=E_n$ функции $f(0,E')/(E'-E)$,

---

должна войти в ψ в виде

$$\frac{\text{const}}{r}\frac{1}{B}[(A+B)e^{ikr}-2iB\sin kr].$$

Поэтому ψ обращается в бесконечность в нулях функций $B_l(E)$, т. е. в дискретных уровнях энергии.

[1]) Идея изложенного доказательства принадлежит *Л. Д. Фаддееву* (1958).

где E_n — дискретные уровни анергии; эти вычеты определяются с помощью формулы (128.17) и равны

$$R_n = \frac{d_n}{E_n - E}, \quad d_n = -(-1)^{l_n}(2l_n + 1)\frac{\hbar^2 A_{0n}^2}{2m} \tag{129.5}$$

(l_n — момент состояния с энергией E_n).

Таким образом, получаем

$$f(0, E) = f_B + \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{\operatorname{Im} f(0, E')}{E' - E}\, dE' + \sum_n \frac{d_n}{E - E_n}. \tag{129.6}$$

Это так называемое *дисперсионное соотношение* определяет $f(0, E)$ в любой точке физического листа по значениям ее мнимой части при $E > 0$ (*D. Wong*, 1957; *N. N. Khuri*, 1957).

Когда точка E устремляется к верхней стороне разреза, интеграл вдоль вещественной оси в (129.6) должен быть взят, обходя полюс $E' = E$ снизу; если произвести этот обход по бесконечно малой полуокружности (рис. 47), то соответствующая

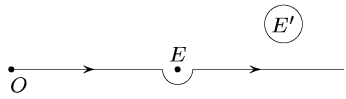


Рис. 47

часть интеграла даст в правой части уравнения (129.6) величину $i \operatorname{Im} f(0, E)$, а остающийся интеграл от 0 до ∞ должен пониматься в смысле главного значения. В результате получим формулу

$$\operatorname{Re} f(0, E) = f_B + \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{\operatorname{Im} f(0; E')}{E' - E}\, dE' + \sum_n \frac{d_n}{E - E_n}, \tag{129.7}$$

определяющую при $E > 0$ вещественную часть амплитуды рассеяния на угол 0 через ее мнимую часть. Напомним, что последняя, согласно (125.9), непосредственно связана с полным сечением рассеяния.

§ 130. Амплитуда рассеяния в импульсном представлении

В понятии об амплитуде рассеяния фигурируют только направления начального и конечного импульсов рассеиваемой частицы. Естественно поэтому, что к этому понятию можно

прийти и при формулировке задачи о рассеянии в импульсном представлении, где вопрос о пространственном распределении всей картины процесса вообще не ставится. Покажем, как это делается.

Прежде всего преобразуем к импульсному представлению исходное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r})+[U(\mathbf{r})-E]\psi(\mathbf{r})=0, \tag{130.1}$$

перейдя от координатных волновых функций к импульсным, т. е. к фурье-компонентам

$$a(\mathbf{q})=\int\psi(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{qr}}dV. \tag{130.2}$$

Обратно

$$\psi(\mathbf{r})=\int a(\mathbf{q})e^{i\mathbf{qr}}\frac{d^3q}{(2\pi)^3}. \tag{130.3}$$

Умножим уравнение (130.1) на $e^{-i\mathbf{qr}}$ и проинтегрируем его по dV. В первом члене после двукратного интегрирования по частям получим

$$\int e^{-i\mathbf{qr}}\Delta\psi(\mathbf{r})\,dV=\int\psi(\mathbf{r})\Delta e^{-i\mathbf{qr}}dV=-\mathbf{q}^2a(\mathbf{q}).$$

Во втором члене, подставив в него $\psi(\mathbf{r})$ в виде (130.3), получим

$$\int U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{qr}}dV=\iint U(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{qr}}a(\mathbf{q}')e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}}dV\frac{d^3q'}{(2\pi)^3}=$$
$$=\int U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')a(\mathbf{q}')\frac{d^3q'}{(2\pi)^3},$$

где $U(\mathbf{q})$ — фурье-компонента поля $U(\mathbf{r})$ [1]):

$$U(\mathbf{q})=\int U(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{qr}}dV.$$

Таким образом, уравнение Шредингера в импульсном представлении принимает вид

$$\Big(\frac{\hbar^2q^2}{2m}-E\Big)a(\mathbf{q})+\int U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')a(\mathbf{q}')\frac{d^3q'}{(2\pi)^3}=0. \tag{130.4}$$

[1]) Для удобства обозначений пишем $\mathbf{q}$ в виде аргумента фурье-компоненты вместо индекса.

Обратим внимание на то, что это уравнение — интегральное, а не дифференциальное.

Представим волновую функцию, описывающую рассеяние частиц с импульсом $\hbar\mathbf{k}$, в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}} + \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{130.5}$$

где $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — функция, имеющая асимптотически (при $r \to \infty$) вид расходящейся сферической волны. Ее фурье-компонента

$$a_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = (2\pi)^3\delta(\mathbf{q}-\mathbf{k}) + \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}), \tag{130.6}$$

и подстановка в (130.4) приводит к следующему уравнению для функции $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$ [1]):

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k^2-q^2)\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = U(\mathbf{q}-\mathbf{k}) + \int U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}')\frac{d^3q'}{(2\pi)^3}. \tag{130.7}$$

Это уравнение целесообразно преобразовать, введя вместо $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$ другую неизвестную функцию, согласно определению,

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = \frac{2m}{\hbar^2}\frac{F(\mathbf{k},\mathbf{q})}{q^2-k^2-i0}. \tag{130.8}$$

Тем самым устраняется особенность при $q^2 = k^2$ в коэффициентах уравнения (130.7) и оно принимает вид

$$F(\mathbf{k},\mathbf{q}) = -U(\mathbf{q}-\mathbf{k}) - \frac{2m}{\hbar^2}\int \frac{U(\mathbf{q}-\mathbf{q}')F(\mathbf{k},\mathbf{q}')}{q'^2-k^2-i0}\frac{d^3q'}{(2\pi)^3}. \tag{130.9}$$

Член $i0$ (обозначающий предел $i\delta$ при $\delta \to +0$) введен в определение (130.8) для придания определенного смысла интегралу в (130.9): им устанавливается способ обхода полюса $q'^2 = k^2$ (ср. § 43). Покажем, что именно такой способ обхода отвечает требуемому асимптотическому виду функции

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}\int \frac{F(\mathbf{k},\mathbf{q})e^{i\mathbf{qr}}}{q^2-k^2-i0}\frac{d^3q}{(2\pi)^3}. \tag{130.10}$$

Для этого пишем $d^3q = q^2dq\,do_{\mathbf{q}}$ и производим прежде всего интегрирование по $do_{\mathbf{q}}$ — по направлениям вектора $\mathbf{q}$ относительно $\mathbf{r}$. Интегрирование такого вида уже производилось при

[1]) По свойствам δ-функции произведение $(q^2-k^2)\delta(\mathbf{q}-\mathbf{k})$, будучи умножено на произвольную функцию $f(\mathbf{q})$ (не имеющую особенности при $q = k$) и проинтегрировано по d^3q, дает нуль. В этом смысле произведение $(q^2-k^2)\times$ $\times\,\delta(\mathbf{q}-\mathbf{k}) \equiv 0$.

преобразовании первого члена в (125.2); оно приводит (в области больших r) к выражению

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2}\frac{2\pi i}{r}\int\limits_0^\infty \frac{F(\mathbf{k}, q\mathbf{n}')e^{iqr} - F(\mathbf{k}, -q\mathbf{n}')e^{-iqr}}{q^2 - k^2 - i0}\frac{q\,dq}{(2\pi)^3}$$

(где $\mathbf{n}' = \mathbf{r}/r$) или

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -\frac{im}{2\pi^2\hbar^2 r}\int\limits_{-\infty}^\infty \frac{F(\mathbf{k}, q\mathbf{n}')e^{iqr}q\,dq}{q^2 - k^2 - i0}.$$

Подынтегральное выражение имеет полюсы в точках $q = k + i0$ и $q = -k - i0$, которые обходятся при интегрировании (в плоскости комплексного q) соответственно снизу и сверху (рис. 48 *а*). Сместим несколько путь интегрирования в верхнюю полуплоскость, заменив его прямой линией, параллельной вещественной оси, и замкнутой петлей, охватывающей полюс $q = k$ (рис. 48 *б*). Интеграл по прямой линии обращается при $r \to \infty$ в нуль (ввиду наличия в подынтегральном выражении множителя $\exp(-r\,\mathrm{Im}\,q)$), а интеграл по замкнутой петле определяется вычетом подынтегрального выражения в полюсе $q = k$ (умноженным на $2\pi i$); окончательно находим

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{m}{2\pi\hbar^2}\frac{e^{ikr}}{r}F(k\mathbf{n}, k\mathbf{n}') \tag{130.11}$$

($\mathbf{n}$ — единичный вектор в направлении $\mathbf{k}$). Мы получили требуемый асимптотический вид волновой функции, причем амплитуда рассеяния

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \frac{m}{2\pi\hbar^2}F(k\mathbf{n}, k\mathbf{n}'). \tag{130.12}$$

Таким образом, амплитуда рассеяния определяется значением при $q = k$ функции $F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$, удовлетворяющей интегральному уравнению (130.9).

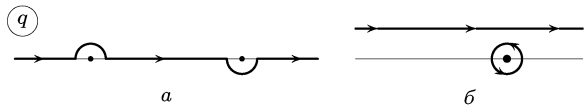


Рис.48

В случае применимости теории возмущений уравнение (130.9) легко решается последовательными итерациями. В первом приближении, опустив интегральный член вовсе, получим

$F(\mathbf{k},\mathbf{q}) = -U(\mathbf{q}-\mathbf{k})$. В следующем приближении подставляем в интегральный член выражение $F(\mathbf{k},\mathbf{q})$ первого приближения; для амплитуды рассеяния (130.12) находим тогда (несколько изменив обозначения переменных)

$$f(\mathbf{n},\mathbf{n}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\left\{U(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) + \frac{2m}{\hbar^2}\int \frac{U(\mathbf{k}'-\mathbf{k}'')U(\mathbf{k}''-\mathbf{k})}{k^2-k''^2+i0}\frac{d^3k''}{(2\pi)^3}\right\}, \tag{130.13}$$

причем $\mathbf{k} = k\mathbf{n}$, $\mathbf{k}' = k\mathbf{n}'$. Первый член совпадает с формулой (126.4) первого борновского приближения, а второй дает вклад второго приближения в амплитуду рассеяния [1]).

Из (130.13) видно упомянутое уже в § 126 обстоятельство, что уже во втором приближении амплитуда рассеяния теряет свойство симметрии (126.8). На первый взгляд может показаться, что интегральный член в (130.13) тоже симметричен по отношению к перестановке начального и конечного состояний. В действительности, однако, такая симметрия отсутствует в связи с тем, что при переходе к комплексно сопряженному выражению меняется контур интегрирования (направление обхода полюса).

§ 131. Рассеяние при больших энергиях

Если потенциальная энергия не мала по сравнению с $\hbar^2/ma^2$ (где a, как обычно, радиус действия поля), то возможна ситуация, когда энергия рассеиваемых частиц настолько велика, что

$$|U| \ll E \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}(ka)^2, \tag{131.1}$$

но в то же время еще

$$|U| \gtrsim \frac{\hbar^2}{ma^2}ka = \frac{\hbar v}{a}; \tag{131.2}$$

при этом подразумевается, разумеется, что

$$ka \gg 1. \tag{131.3}$$

В таком случае мы имеем дело с рассеянием быстрых частиц, к которому, однако, неприменимо борновское приближение (не выполняется ни одно из условий (126.1), (126.2)).

[1]) Этот результат легко получить, конечно, и без перехода к импульсному представлению: тот факт, что формула второго приближения отличается от формулы первого приближения заменой $U(\mathbf{k}'-\mathbf{k})$ на выражение в фигурных скобках в (130.13), очевиден из сравнения формул (43.1) и (43.6).

Для исследования этого случая можно воспользоваться выражением волновой функции в виде (45.9)

$$\psi = e^{ikz}F(\mathbf{r}), \quad F(\mathbf{r}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar v}\int\limits_{-\infty}^{z} U\,dz\right), \tag{131.4}$$

для применимости которого энергия должна удовлетворять только условию $|U| \ll E$.

В § 45 было отмечено, что это выражение справедливо лишь при $z \ll ka^2$; поэтому оно не может быть непосредственно продолжено до таких расстояний, где уже справедливо асимптотическое выражение (123.3). В этом, однако, нет необходимости: для вычисления амплитуды рассеяния достаточно знать волновую функцию на расстояниях z таких, что $a \ll z \ll ka^2$; при этом интеграл в показателе в $F(\mathbf{r})$ может быть распространен до ∞:

$$\psi = e^{ikz}S(\boldsymbol{\rho}), \tag{131.5}$$

где введено обозначение

$$S(\boldsymbol{\rho}) = \exp[2i\delta(\boldsymbol{\rho})], \quad \delta(\boldsymbol{\rho}) = -\frac{1}{2\hbar v}\int\limits_{-\infty}^{\infty} U\,dz \tag{131.6}$$

($\boldsymbol{\rho}$ — радиус-вектор в плоскости xy).

Рассеяние быстрых частиц происходит в основном на малые углы, которые мы и будем рассматривать. При этом изменение импульса $\hbar\mathbf{q}$ относительно мало ($q \ll k$), и потому вектор $\mathbf{q}$ можно считать перпендикулярным к волновому вектору падающей частицы $\mathbf{k}$, т. е. лежащим в плоскости xy. Рассеянная волна получается вычитанием из (131.5) падающей волны e^{ikz} (функция (131.4) при $z = -\infty$). Амплитуда же рассеяния с волновым вектором $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ пропорциональна соответствующей компоненте Фурье рассеянной волны [1])

$$f \propto \int [S(\boldsymbol{\rho}) - 1]e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}d^2\rho$$

($d^2\rho = dx\,dy$). Коэффициент пропорциональности в этом выражении можно получить затем сравнением с предельным случаем борновского приближения (см. ниже).

[1]) Такой способ определения амплитуды рассеяния аналогичен методу, применяемому при рассмотрении дифракции Фраунгофера (см. II, § 61). Заметим, что именно дифракционные эффекты нарушают применимость формулы (131.4) при $z \gtrsim ka^2$.

Можно провести вычисление также и другим способом, который сразу приводит к вполне определенному выражению. Для этого воспользуемся формулой (129.2), подставив в нее ψ из (131.4). Заметив при этом, что, согласно (45.8),

$$\frac{2m}{\hbar^2}UF = 2ik\frac{\partial F}{\partial z},$$

получим для амплитуды рассеяния (коэффициент при e^{ikR_0}/R_0)

$$f = \frac{k}{2\pi i}\int \frac{\partial F}{\partial z}e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}dx\,dy\,dz = \frac{k}{2\pi i}\int [F(z=\infty) - \\ - F(z=-\infty)]e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}dx\,dy.$$

Подставив выражение для F, окончательно получим [1])

$$f = \frac{k}{2\pi i}\int [S(\boldsymbol{\rho})-1]e^{i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}d^2\rho. \tag{131.7}$$

Если энергия настолько велика, что $\delta \sim |U|a/\hbar v \ll 1$, то применимо борновское приближение. Действительно, разложив $S-1 \approx 2i\delta$, получим из (131.7) в согласии с (126.4)

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int Ue^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}d^2\rho\,dz.$$

Воспользовавшись оптической теоремой (125.9), можно получить из (131.7) полное сечение рассеяния. Амплитуда рассеяния на нулевой угол есть значение f при $\mathbf{q}=0$. Поэтому находим

$$\boldsymbol{\sigma} = \int 2\,\mathrm{Re}\,(1-S)d^2\rho = \int 4\sin^2\delta(\boldsymbol{\rho})d^2\rho. \tag{131.8}$$

Выражение под знаком интеграла можно рассматривать как сечение рассеяния для частиц с прицельным расстоянием в интервале $d^2\rho$ [2]).

---

[1]) В двумерном случае амплитуда рассеяния в поле $U(x,z)$, определенная как в задаче к § 123, дается формулой

$$f = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{k}{2\pi}}\int [S(x)-1]e^{-iqx}dx. \tag{131.7 а}$$

Величина $|f|^2 d\varphi$ есть сечение рассеяния, отнесенное к единице длины вдоль оси y, а φ — угол рассеяния в плоскости xz (ср. выражение для борновской амплитуды в задаче 6 § 126).

[2]) В § 152 будет дано обобщение формул (131.7), (131.8) на случай рассеяния на системе частиц.

Формула (131.7) не предполагает центральной симметрии поля. Поучительно увидеть, каким образом для центрально-симметричного поля эта формула может быть получена непосредственно из точной общей формулы (123.11).

В условиях (131.1)–(131.3) основную роль в рассеянии играют парциальные амплитуды с большими моментами l. Поэтому для волновых функций выполняется условие квазиклассичности, что позволяет воспользоваться для δ_l формулой (124.1). Положив в ней $r_0 \approx l/k$, $r^2 = z^2 + l^2/k^2$, получим

$$\delta_l \approx -\frac{m}{\hbar^2}\int\limits_{l/k}^{\infty} \frac{U(r)\,dr}{\sqrt{k^2 - l^2/r^2}} = -\frac{m}{\hbar^2 k}\int\limits_0^{\infty} U\bigl(\sqrt{z^2 + l^2/k^2}\bigr)\,dz,$$

что совпадает со значением функции $\delta(\boldsymbol{\rho})$ (131.6) при $\boldsymbol{\rho} = l/k$ [1]). Далее, в области малых углов ($\theta \ll 1$) полиномы Лежандра с большими l могут быть представлены в виде (49.6)

$$P_l(\cos\theta) \approx J_0(\theta l) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} e^{-i\theta l\cos\varphi}d\varphi.$$

Подставив это выражение в формулу (123.11) и перейдя в ней от суммирования (по большим l) к интегрированию, получим

$$f = \frac{1}{\pi}\int\int\limits_0^{2\pi} f_l e^{-i\theta l\cos\varphi}d\varphi\cdot l\,dl = \frac{k^2}{\pi}\int f_l e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}d^2\rho, \qquad (131.9)$$

где $\mathbf{q}$ и $\boldsymbol{\rho}$ — двумерные векторы с абсолютными величинами $q = k\theta$, $\rho = l/k$. Наконец, подставив сюда f_l в виде (123.15) с $\delta_l = \delta(l/k)$, мы вернемся к формуле (131.7).

---

[1]) Квазиклассическая функция $2\hbar\delta(\boldsymbol{\rho})$ представляет собой связанное с полем U изменение действия при пролетании частицы вдоль классической траектории. Для быстрой частицы эту траекторию можно считать прямолинейной, и тогда $2\delta(\boldsymbol{\rho})$ совпадает с разностью классических интегралов действия

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\sqrt{k^2 - \frac{2m}{\hbar^2}U}\,dz - \int\limits_{-\infty}^{\infty} k\,dz \approx -\frac{m}{\hbar^2 k}\int\limits_{-\infty}^{\infty} U\,dz.$$

В этом смысле функция $2\delta(\boldsymbol{\rho})$ играет здесь роль, аналогичную роли эйконала в геометрической оптике. В связи с этим рассматриваемое приближение в теории рассеяния часто называют *эйкональным*. Подчеркнем, однако, что амплитуда рассеяния отнюдь не сводится к своему квазиклассическому выражению, поскольку не выполняются, вообще говоря, условия $\theta l \gg 1$, $\delta_l \gg 1$.

Отметим также, что для рассеяния в центрально-симметричном поле формула (131.7), после проведения в ней интегрирования по полярному углу φ в плоскости xy ($d^2\rho = \rho\, d\rho\, d\varphi$), принимает вид

$$f = -ik \int \{\exp[2i\delta(\rho)] - 1\} J_0(q\rho)\rho\, d\rho. \tag{131.10}$$

В § 126 уже было указано, что борновское приближение неприменимо при рассеянии быстрых частиц на большие углы, если сечение при этом оказывается экспоненциально малым. Непригодна в этих условиях также и изложенная здесь методика. В действительности мы имеем в таких случаях дело с квазиклассической ситуацией, к которой теория возмущений неприменима.

В соответствии с общими правилами квазиклассического приближения (ср. § 52, 53) показатель степени в экспоненциальном законе убывания сечений рассеяния можно определить путем рассмотрения «комплексных траекторий» в классически недоступной области движения[1]).

В классической задаче о рассеянии зависимость между углом θ отклонения частицы в поле $U(r)$ и прицельным параметром ρ определяется формулой

$$\frac{\pi \pm \theta}{2} = \int_{r_0}^{\infty} \frac{\rho\, dr}{r^2 \sqrt{1 - \dfrac{\rho^2}{r^2} - \dfrac{U}{E}}}, \tag{131.11}$$

где r_0 — минимальное расстояние от центра, являющееся корнем уравнения

$$1 - \frac{\rho^2}{r^2} - \frac{U}{E} = 0 \tag{131.12}$$

(см. (127.5)). Интересующий нас случай соответствует области углов, на которые классическая частица не могла бы отклониться[2]). Этим углам отвечают поэтому комплексные решения $\rho(\theta)$ уравнения (131.11) (с соответственно комплексными значениями r_0). По найденной таким образом функции $\rho(\theta)$ и классическому орбитальному моменту частицы $mv\rho$ вычисляется действие

$$S(\theta) = mv \int \rho(\theta)\, d\theta \tag{131.13}$$

[1]) Исследование вопроса о предэкспоненциальном множителе в этом законе — см. *А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, И. М. Халатников*// ЖЭТФ. 1963. Т. 45. С. 989.

[2]) Излагаемый метод применим не только при больших E, но вообще во всех случаях экспоненциально малого рассеяния.

(где v — скорость частицы на бесконечности). Амплитуда же рассеяния

$$f \sim \exp\Big(-\frac{1}{\hbar}\operatorname{Im} S(\theta)\Big). \tag{131.14}$$

Уравнение (131.12) имеет, вообще говоря, более чем один комплексный корень. В качестве r_0 в (131.11) должен быть взят тот из них, который приводит к наименьшей по величине положительной мнимой части $\operatorname{Im} S$. Кроме того, если функция $U(r)$ обладает комплексными особыми точками, то они тоже должны входить в число конкурирующих значений r_0 [1]).

Основную роль в интеграле (131.11) играет область $r \sim r_0$. При этом в случае больших энергии E член U/E под знаком корня может быть опущен; произведя интегрирование, получим тогда

$$\rho = r_0 \cos\frac{\theta}{2}. \tag{131.15}$$

Если r_0 есть особая точка функции $U(r)$, она зависит лишь от свойств поля, но не от ρ или E. Вычисляя S, согласно (131.13), найдем, что амплитуда рассеяния в этом случае

$$f \sim \exp\Big(-\frac{2mv}{\hbar}\sin\frac{\theta}{2}\operatorname{Im} r_0\Big). \tag{131.16}$$

Если же в качестве r_0 приходится взять корень уравнения (131.12), то вид экспоненты зависит от конкретных свойств поля. Так, для функции

$$U = U_0 e^{-(r/a)^2}$$

(не имеющей вовсе особых точек на конечных расстояниях) из уравнения

$$\frac{U}{E} = 1 - \frac{\rho^2}{r^2} \approx \sin^2\frac{\theta}{2}$$

имеем

$$r_0 \approx ia\sqrt{\ln\Big(\frac{E}{U_0}\sin^2\frac{\theta}{2}\Big)}. \tag{131.17}$$

Ввиду слабости зависимости от θ r_0 можно считать постоянным при интегрировании в (131.13) и для амплитуды рассеяния мы получим формулу (131.16) с r_0 из (131.17).

[1]) Напомним (см. § 126), что если $U(r)$ имеет особенность при вещественном r, то убывание сечения происходит вообще не по экспоненциальному закону.

З а д а ч и

1. Определить полное сечение рассеяния сферической прямоугольной потенциальной ямой радиуса a и глубины U_0 при условии (131.1): $U_0 \ll \ll \hbar^2 k^2/m$.

Р е ш е н и е. Имеем

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} U\,dz = -2U_0\sqrt{a^2-\rho^2}.$$

Согласно (131.7) амплитуда рассеяния вперед ($\mathbf{q}=0$)

$$(0) = -\frac{ik}{2\pi}\int\limits_0^a \left[\exp\left(\frac{2iU_0}{\hbar v}\sqrt{a^2-\rho^2}\right)-1\right]2\pi\rho\,d\rho =$$

$$= -ika^2\int\limits_0^1 (e^{2i\nu x}-1)x\,dx = \frac{ka^2}{2}\left[i-\frac{e^{2i\nu}}{\nu}-\frac{i}{2\nu^2}(e^{2i\nu}-1)\right],$$

где $\nu = U_0 a/\hbar v$ — «борновский параметр». С помощью оптической теоремы (125.9) находим отсюда полное сечение

$$\sigma = 2\pi a^2\left[1+\frac{1}{2\nu^2}-\frac{\sin 2\nu}{\nu}-\frac{\cos 2\nu}{2\nu^2}\right].$$

В предельном (борновском) случае $\nu \ll 1$ это выражение дает $\sigma = 2\pi a^2\nu^2$ в согласии с задачей 1 § 126. В обратном предельном случае $\nu \gg 1$ имеем просто $\sigma = 2\pi a^2$, т. е. удвоенное геометрическое сечение. Этот последний результат имеет простой смысл. При $\nu \gg 1$ все частицы с прицельным расстоянием $\rho < a$ рассеиваются, т. е. выбывают из падающего пучка. В этом смысле яма ведет себя как «поглощающий» шар; при этом, согласно принципу Бабине (см. II, конец § 61), полное сечение равно удвоенному сечению «поглощения».

2. То же в поле $U = U_0\exp(-r^2/a^2)$.

Р е ш е н и е. В этом случае имеем

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} U\,dz = a\sqrt{\pi}U_0\exp(-\rho^2/a^2).$$

Подставив в (131.7) и произведя в интеграле очевидную замену переменной, получим для амплитуды рассеяния на нулевой угол

$$f(0) = -\frac{ika^2}{2}\int\limits_0^{\nu\sqrt{\pi}} (e^{-iu}-1)\frac{du}{u},$$

где снова $\nu = U_0 a/\hbar v$. Отсюда полное сечение

$$\sigma = 2\pi a^2\int\limits_0^{\nu\sqrt{\pi}} (1-\cos u)\frac{du}{u}.$$

При $\nu \ll 1$ подынтегральное выражение сводится к $u/2$ и сечение $\sigma = \pi a^2\nu^2/2$ в согласии с результатом задачи 2 § 126 (при $ka \gg 1$). При $\nu \gg 1$ пишем подынтегральное выражение в виде $(1 - e^{-\lambda u}\cos u)/u$ с малым параметром λ, устремляемым затем к нулю. Интегрированием по частям находим тогда

$$\int\limits_0^{\nu\sqrt{\pi}} (1-\cos u)\frac{du}{u} \approx \ln(\nu\sqrt{\pi}) - \int\limits_0^{\infty} \ln u \sin u\, du = \ln(\nu\sqrt{\pi}) + C$$

(C — постоянная Эйлера). Таким образом,

$$\sigma = 2\pi a^2 \ln(\nu\sqrt{\pi}e^C) \text{ при } \nu \gg 1.$$

3. Определить сечение рассеяния на малые углы электронов в магнитном поле, сконцентрированном в цилиндрической области радиуса a (*Y. Aharonov, D. Bohm*, 1959).

Р е ш е н и е. Пусть магнитное поле направлено вдоль оси y, совпадающей с осью цилиндрической области, а направление падения электронов выберем в качестве оси z. Тогда вся картина рассеяния не зависит от координаты y, и ниже рассматривается двумерная задача в плоскости xz.

Вне цилиндрической области напряженность $\mathbf{H} = 0$, но векторный потенциал отличен от нуля и равен

$$\mathbf{A} = \frac{\Phi}{2\pi}\nabla\varphi, \tag{1}$$

где φ — полярный угол в плоскости xz, а Φ — поток магнитного поля; действительно, интегрируя по площади круга (радиуса $r > a$) в этой плоскости, имеем

$$\int H\, dx\, dz = \oint \mathbf{A}\, d\mathbf{l} = \frac{\Phi}{2\pi}\varphi\Big|_0^{2\pi} = \Phi.$$

Потенциал (1) меняет фазу волновой функции (плоской волны) электронов; согласно (111.9) имеем

$$\varphi = e^{ikz}\exp\left(\frac{ie}{\hbar c}\frac{\Phi}{2\pi}\varphi\right). \tag{2}$$

Это выражение, однако, неприменимо в узкой области вдоль полуоси $z > 0$, поскольку движение частиц, прошедших через область поля, возмущено им. Этим объясняется кажущаяся неоднозначность функции (2) при обходе начала координат (угол φ получает приращение 2π). В действительности вблизи полуоси $z > 0$ имеется разрыв (конечной ширины), связанный с неприменимостью (2); по обе стороны разрыва φ имеет значения, отличающиеся на 2π, например $\mp\pi$.

Для рассеяния на малые углы θ с малой передачей импульса $q \approx k\theta$ ($qa \ll 1$, $\theta \ll 1$) существенны поперечные расстояния $x \sim 1/q \gg a$ и шириной разреза можно пренебречь. Рассматривая область пространства $z \gg |x|$, можно также пренебречь в ней зависимостью ψ от x по обе стороны

от оси z; имеем тогда [1]).

$$\psi = e^{ikz}F(x), \quad F(x) = \begin{cases} \exp\Big(-\dfrac{ie}{2\hbar c}\Phi\Big), & x > 0, \\ \exp\Big(\dfrac{ie}{2\hbar c}\Phi\Big), & x < 0. \end{cases} \tag{3}$$

«Двумерная» амплитуда рассеяния вычисляется по формуле (131.7а) [2]) При $q \neq 0$ имеем

$$f = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{k}{2\pi}}\left\{\exp\left(-\frac{ie\Phi}{2\hbar c}\right)\int\limits_0^\infty e^{-iqx}dx + \text{к. с.}\right\}.$$

Интеграл вычисляется путем введения в него множителя $e^{-\lambda x}$ с последующим переходом к пределу $\lambda \to 0$. В результате находим

$$f = \frac{i}{q}\sqrt{\frac{2k}{\pi}}\sin\frac{e\Phi}{2\hbar c}.$$

Отсюда сечение рассеяния

$$d\sigma = |f|^2 d\theta = \frac{2}{\pi k}\sin^2\frac{e\Phi}{2\hbar c}\frac{d\theta}{\theta^2} \tag{4}$$

и при $e\Phi/\hbar c \ll 1$ получается выражение

$$d\sigma = \frac{e^2\Phi^2}{2\pi k\hbar^2 c^2}\frac{d\theta}{\theta^2},$$

отвечающее случаю применимости теории возмущений.

Обратим внимание на периодическую зависимость сечения (4) от напряженности магнитного поля, а также на расходимость полного сечения (за счет $\theta \to 0$), хотя поле сосредоточено в конечной области пространства; то и другое — специфически квантовые эффекты.

§ 132. Рассеяние медленных частиц

Рассмотрим свойства упругого рассеяния в предельном случае малых скоростей рассеиваемых частиц. Именно, скорость предполагается настолько малой, что длина волны частицы велика по сравнению с радиусом a действия поля $U(r)$ (т. е. $ka \ll 1$), а ее энергия мала по сравнению с величиной поля внутри этого радиуса. Решение этого вопроса требует выяснения предельного закона зависимости фаз δ_l от волнового вектора k при малых значениях последнего.

[1]) Формула (3) (как и (131.4)) теряет применимость при слишком больших z, когда сказываются дифракционные эффекты.

[2]) Напомним, что эта формула (при $q \neq 0$) может быть получена (как было объяснено в тексте) и без применения уравнения Шредингера в потенциальном поле. (Угол рассеяния обозначим через θ в отличие от полярного угла φ.)

При $r \lesssim a$ в точном уравнении Шредингера (123.7) можно пренебречь лишь членом с k^2:

$$R_l'' + \frac{2}{r}R_l' - \frac{l(l+1)}{r^2}R_l = \frac{2m}{\hbar^2}U(r)R_l. \tag{132.1}$$

В области же $a \ll r \ll 1/k$ можно опустить также и член с $U(r)$, так что остается

$$R_l'' + \frac{2}{r}R_l' - \frac{l(l+1)}{r^2}R_l = 0. \tag{132.2}$$

Общее решение этого уравнения

$$R_l = c_1 r^l + \frac{c_2}{r^{l+1}}. \tag{132.3}$$

Значения постоянных c_1 и c_2 могут быть в принципе определены лишь путем решения уравнения (132.1) с конкретной функцией $U(r)$; они, разумеется, различны для разных l.

На еще бóльших расстояниях, $r \sim 1/k$, в уравнении Шредингера может быть опущен член с $U(r)$, но при этом нельзя пренебрегать k^2, так что имеем

$$R_l'' + \frac{2}{r}R_l' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l = 0, \tag{132.4}$$

т. е. уравнение свободного движения. Решение этого уравнения (см. § 33)

$$R_l = c_1(-1)^l \frac{(2l+1)!!}{k^{2l+1}} r^l \left(\frac{d}{r dr}\right)^l \frac{\sin kr}{r} + \\ + c_2(-1)^l \frac{r^l}{(2l-1)!!}\left(\frac{d}{r\,dr}\right)^l \frac{\cos kr}{r}. \tag{132.5}$$

Постоянные коэффициенты выбраны здесь таким образом, чтобы при $kr \ll 1$ это решение переходило в (132.3); тем самым достигается «сшивание» решения (132.3) в области $kr \ll 1$ с решением (132.5) в области $kr \sim 1$.

Наконец, при $kr \gg 1$ решение (132.5) принимает асимптотический вид (см. § 33)

$$R_l \approx \frac{c_1(2l+1)!!}{rk^{l+1}} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + \frac{c_2 k^l}{r(2l-1)!!}\cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right).$$

Эта сумма может быть представлена в виде

$$R_l \approx \text{const} \cdot \frac{1}{r}\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right), \tag{132.6}$$

где фаза δ_l определяется равенством

$$\operatorname{tg}\delta_l \approx \delta_l = \frac{c_2}{c_1(2l-1)!!(2l+1)!!}k^{2l+1} \tag{132.7}$$

(ввиду малости k все фазы δ_l оказываются малыми).

Согласно (123.15) парциальные амплитуды рассеяния

$$f_l = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l}-1) \approx \frac{\delta_l}{k},$$

и мы приходим к выводу, что в предельном случае малых энергий

$$f_l \propto k^{2l}. \tag{132.8}$$

Таким образом, все парциальные амплитуды с $l \neq 0$ оказываются малыми по сравнению с амплитудой рассеяния с $l = 0$ (или, как говорят, *s-рассеяния*). Пренебрегая ими, имеем для полной амплитуды

$$f(\theta) \approx f_0 = \frac{\delta_0}{k} = \frac{c_2}{c_1} \equiv -\alpha, \tag{132.9}$$

так что $d\sigma = \alpha^2 d\theta$, а полное сечение

$$\sigma = 4\pi\alpha^2. \tag{132.10}$$

При малых скоростях рассеяние оказывается изотропным по всем направлениям, а его сечение не зависит от энергии частиц[1]). Постоянную величину α называют *длиной рассеяния*; она может быть как положительной, так и отрицательной.

В изложенных рассуждениях молчаливо подразумевалось, что поле $U(r)$ убывает на больших расстояниях ($r \gg a$) достаточно быстро для того, чтобы сделанные пренебрежения были законными. Легко выяснить, какова именно должна быть требуемая быстрота убывания $U(r)$. При больших r второй член в функции R_l (132.3) мал по сравнению с первым. Для того чтобы его сохранение было тем не менее законным, оставленные в уравнении (132.2) малые члены $\sim c_2/r^{l+1}r^2$ должны быть все же велики по сравнению с членом $UR_l \sim Uc_1r^l$, опущенным при переходе от (132.1) к (132.2). Отсюда следует, что $U(r)$ должно

[1]) При рассеянии электронов на атомах роль длины a, с которой должно сравниваться $1/k$ (условие $ka \ll 1$), играет атомный радиус, достигающий для сложных атомов нескольких боровских радиусов (нескольких $\hbar^2/me^2$). Ввиду большой величины этого радиуса постоянство сечения фактически имеет в этом случае место лишь до энергий порядка долей электрон-вольта. При больших же энергиях электронов появляется сильная зависимость сечения от энергии (так называемый *эффект Рамзауэра*).

убывать быстрее, чем $1/r^{2l+3}$, для того чтобы был справедливым закон (132.8) для парциальной амплитуды f_l. В частности, вычисление f_0, а потому и результат (132.9) о не зависящем от энергии изотропном рассеянии справедливы лишь при более быстром, чем $1/r^3$, убывании $U(r)$ на больших расстояниях.

Если поле $U(r)$ убывает на больших расстояниях по экспоненциальному закону, то можно сделать определенные заключения о характере дальнейших членов разложения амплитуд f_l по степеням k. Мы видели в § 128, что в этом случае амплитуда f_l, рассматриваемая как функция комплексной переменной E, вещественна при вещественных отрицательных значениях E[1]). То же самое относится поэтому и к функции $g_l(E)$ в выражении (125.15)

$$f_l = \frac{1}{g_l - ik}$$

(при $E < 0$ ik вещественно). С другой стороны, функция $g_l(E)$ вещественна (по ее определению) при $E > 0$. Таким образом, функция $g_l(E)$ оказывается вещественной при всех вещественных E, а потому должна разлагаться по целым степеням E, т. е. по четным степеням k. О самой же амплитуде $f_l(k)$ можно, следовательно, сказать, что она разлагается по целым степеням ik; все члены с четными степенями k вещественны, а члены с нечетными степенями k мнимы. Согласно (132.8) разложение $f_l(k)$ начинается с члена $\sim \delta_l/k \propto k^{2l}$; соответственно этому разложение $g_l(k)$ начинается с члена, пропорционального k^{-2l}.

При убывании поля на больших расстояниях по степенному закону $U \approx \beta r^{-n}$ с $n \leqslant 3$ результат (132.9) о постоянной амплитуде, как уже было указано, несправедлив.

Рассмотрим ситуацию, возникающую при различных значениях n. Для $n \leqslant 1$ при достаточно малых скоростях, практически при всех значениях прицельного параметра ρ выполняется условие

$$\rho|U(\rho)| \geqslant \hbar v \tag{132.11}$$

и потому рассеяние описывается классическими формулами (ср. условие (127.9)).

При $1 < n < 2$ неравенство (132.11) выполняется в значительной области не слишком больших ρ; соответственно этому оказывается классическим рассеяние на не слишком малые углы.

[1]) При малых E условие (128.6) выполняется уже для убывания U по закону $e^{-r/a}$.

В то же время существует область значений ρ, для которых

$$\rho|U(\rho)| \ll \hbar v, \tag{132.12}$$

т. е. выполняется условие применимости теории возмущений (ср. (126.2)).

При $n > 2$ на больших расстояниях имеет место неравенство

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{mr^2}, \tag{132.13}$$

и поэтому вклад в рассеяние, возникающий от взаимодействия на этих расстояниях, может быть вычислен с помощью теории возмущений (в то время как на более близких расстояниях условие применимости теории возмущений может и не выполняться)[1]. Пусть r_0 есть такое значение r, что при $r \gg r_0$ имеет место неравенство (132.13), и в то же время $r_0 \ll 1/k$. Вклад в амплитуду рассеяния от области расстояний $r \gg r_0$, согласно (126.12), дается интегралом

$$-\frac{2m\beta}{\hbar^2}\int\limits_{r_0}^{\infty}\frac{1}{r^n}\frac{\sin qr}{qr}r^2dr = -\frac{2m\beta}{\hbar^2}q^{n-3}\int\limits_{qr_0}^{\infty}\frac{\sin\xi}{\xi^{n-1}}\,d\xi. \tag{132.14}$$

При $2 < n < 3$ этот интеграл сходится на нижнем пределе и для малых скоростей ($kr_0 \ll 1$) можно заменить этот предел нулем, так что интеграл оказывается пропорциональным $q^{-(3-n)}$, т. е. отрицательной степени скорости. Этот вклад в амплитуду является, следовательно, в данном случае основным, так что

$$f \infty q^{-(3-n)}, \quad 2 < n < 3. \tag{132.15}$$

Тем самым определяется зависимость сечения рассеяния от скорости частиц и от угла рассеяния.

При $n = 3$ интеграл (132.14) расходится логарифмически на нижнем пределе. При этом он все еще является главной частью амплитуды рассеяния, так что

$$f \infty \ln\frac{\text{const}}{q}, \quad n = 3. \tag{132.16}$$

При $n > 3$ вклад от области $r \gg r_0$ убывает при $k \to 0$ и рассеяние определяется постоянной амплитудой (132.9). Однако вклад (132.14) в амплитуду рассеяния, несмотря на свою

[1]) Рассеяние при малых скоростях нигде не становится в этом случае квазиклассическим, так как неравенство (132.11) оказывается несовместимым с одновременно требуемым условием $|U(\rho)| \lesssim E$.

относительную малость, и в этом случае представляет определенный интерес в силу его «аномальности». «Нормальной» ситуацией при достаточно быстром убывании $U(r)$ является разложимость $f(k)$ по целым степеням k, причем все вещественные члены разложения оказываются пропорциональными четным степеням k. Между тем, взяв интеграл (132.14) несколько раз по частям (понижая при этом степень ξ в знаменателе), мы выделим из него часть, содержащую четные степени k, после чего останется сходящийся при $qr_0 \to 0$ интеграл, пропорциональный степени k^{n-3}, которая, вообще говоря, не является четной [1]).

Задачи

1. Определить сечение рассеяния медленных частиц сферической прямоугольной потенциальной ямой глубины U_0 и радиуса a.

Решение. Волновой вектор частицы предполагается удовлетворяющим условиям $ka \ll 1$ и $k \ll \varkappa$, где $\varkappa = \sqrt{2mU_0}/\hbar$. Нас интересует только фаза δ_0. Поэтому полагаем в уравнении (132.1) $l = 0$ и получаем для функции $\chi = rR_0(r)$ уравнение $\chi'' + \varkappa^2\chi = 0$ при $r < a$. Решение этого уравнения, обращающееся в нуль при $r = 0$ (χ/r должно быть конечным при $r = 0$), есть

$$\chi = A \sin \varkappa r, \quad r < a.$$

При $r > a$ функция χ удовлетворяет уравнению $\chi'' + k^2\chi = 0$ (уравнение (132.4) с $l = 0$), откуда

$$\chi = B \sin(kr + \delta_0), \quad r > a.$$

Условие непрерывности χ'/χ при $r = a$ дает

$$\varkappa \operatorname{ctg} a\varkappa = k \operatorname{ctg}(ka + \delta_0) \approx \frac{k}{ka + \delta_0},$$

откуда определяем δ_0. В результате для амплитуды рассеяния получим [2])

$$f = \frac{\operatorname{tg} \varkappa a - \varkappa a}{\varkappa}.$$

При $\varkappa a \ll 1$ (т. е. $U_0 \ll \hbar^2/ma^2$) эта формула дает $\sigma = (4/9)\pi a^2(\varkappa a)^4$ в согласии с результатом борновского приближения (см. задачу 1 § 126).

2. То же для рассеяния на прямоугольном сферическом «потенциальном горбе» высоты U_0.

Решение получается из решения предыдущей задачи заменой U_0 на $-U$ (в связи с чем надо заменить $\varkappa$ на $i\varkappa$). Амплитуда рассеяния

$$f = \frac{\operatorname{th} \varkappa a - \varkappa a}{\varkappa}.$$

---

[1]) Если n — нечетное целое число ($n = 2p+1$), то $n-3 = 2p-2$ есть четное число. Тем не менее интеграл (132.14) имеет и в этом случае «аномальную» часть, давая вклад в амплитуду рассеяния, пропорциональный $q^{2p-2} \ln q$.

[2]) Эта формула становится неприменимой, если ширина и глубина ямы таковы, что $\varkappa a$ близко к нечетному кратному от $\pi/2$. При таких значениях $\varkappa a$ среди дискретного спектра отрицательных уровней энергии имеется уровень, близкий к нулю (см. задачу 1 § 33), и рассеяние описывается формулами, которые будут получены в следующем параграфе.

В предельном случае $\varkappa a \gg 1$ имеем

$$f = -a, \quad \sigma = 4\pi a^2.$$

Этот результат соответствует рассеянию от непроницаемой сферы радиуса a; отметим, что классическая механика дала бы величину, в четыре раза меньшую ($\sigma = \pi a^2$).

3. Определить сечение рассеяния частиц с малой энергией в поле $U = \alpha/r^n$, $\alpha > 0$, $n > 3$.

Р е ш е н и е. Уравнение (132.1) с $l = 0$ есть

$$\chi'' - \gamma^2 \frac{\chi}{r^n} = 0, \quad \gamma = \frac{\sqrt{2m\alpha}}{\hbar}.$$

Подстановками

$$\chi = \varphi\sqrt{r}, \quad r = \left(\frac{2\gamma}{(n-2)x}\right)^{2/(n-2)}$$

оно приводится к виду

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{d\varphi}{dx} - \left[1 + \frac{1}{(n-2)^2x^2}\right]\varphi = 0,$$

т. е. к уравнению для функции Бесселя порядка $1/(n-2)$ от мнимого аргумента ix. Решение, обращающееся в нуль при $r = 0$ (т. е. при $x = \infty$), есть, с точностью до постоянного множителя,

$$\chi = \sqrt{r}H^{(1)}_{1/(n-2)}\left(\frac{2i\gamma}{n-2}r^{-(n-2)/2}\right).$$

С помощью известных формул

$$H^{(1)}_p(z) = \frac{i}{\sin p\pi}[e^{-ip\pi}J_p(z) - J_{-p}(z)], \quad J_p(z) \approx \frac{z^p}{2^p\Gamma(1+p)}, \quad z \ll 1,$$

получаем для функции χ на больших расстояниях ($\gamma \ll r \ll 1/k$) выражение вида $\chi = \text{const}\cdot(c_1 r + c_2)$ и по отношению c_2/c_1 находим амплитуду рассеяния

$$f = -\left(\frac{\gamma}{n-2}\right)^{2/(n-2)}\frac{\Gamma[(n-3)/(n-2)]}{\Gamma[(n-1)/(n-2)]}.$$

4. Определить амплитуду рассеяния медленных частиц в поле, убывающем на больших расстояниях по закону $U = \beta r^{-n}$ $(2 < n \leqslant 3)$.

Р е ш е н и е. Главный член в амплитуде рассеяния дается выражением (132.14), в котором нижний предел интеграла можно заменить нулем. Вычисление интеграла приводит к результату:

$$f = \frac{\pi m\beta}{\hbar^2}\frac{q^{n-3}}{\Gamma(n-1)\cos(\pi n/2)}, \quad 2 < n < 3, \tag{1}$$

и при $n = 3$

$$f = -\frac{2m\beta}{\hbar^2}\ln\frac{\text{const}}{q}. \tag{2}$$

Разложив (1) по полиномам Лежандра, можно получить парциальные амплитуды рассеяния (определенные согласно (123.14))

$$f_l = -\frac{\sqrt{\pi}m\beta}{2\hbar^2}\frac{\Gamma[(n-1)/2]\Gamma[l-(n-3)/2]}{\Gamma(n/2)\Gamma[(n+1)/2+l]}k^{n-3}. \tag{3}$$

При $n > 3$ та же формула (1) определяет «аномальную» часть амплитуды рассеяния. В парциальных же амплитудах величина (3) всегда является основной для таких значений l, для которых $2l > n-3$; вместо (132.8) имеем при этом $f_l \sim k^{n-3}$.

5. Определить амплитуду рассеяния медленных частиц в поле $U(r) = -U_0 \exp(-r/a)$, $U_0 > 0$.

Р е ш е н и е. После замены переменной

$$x = 2a\varkappa e^{-r/2a}, \quad \varkappa = \sqrt{2mU_0}/\hbar$$

уравнение (132.1) для функции $\chi = rR_0$ принимает вид

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{d\chi}{dx} + \chi = 0.$$

Общее решение этого уравнения:

$$\chi = AJ_0(x) + BN_0(x),$$

где J_0 и N_0 — функции Бесселя соответственно первого и второго рода. Условие $\chi = 0$ при $r = 0$ дает

$$A/B = -N_0(2\varkappa a)/J_0(2\varkappa a).$$

Области же $a \ll r \ll 1/k$ отвечают $x \ll 1$ (при этом, конечно, подразумевается, что $a\varkappa \exp(-1/ak) \ll 1$; здесь

$$\chi \approx A + B\frac{2}{\pi}\ln\frac{\gamma x}{2} = A + \frac{2B}{\pi}\ln(\varkappa a\gamma) - \frac{B}{\pi a}r,$$

где $\gamma = e^C = 1{,}78\ldots$ (C — постоянная Эйлера). Это выражение отвечает формуле (132.3) и по полученным таким образом значениям c_1 и c_2 находим амплитуду рассеяния

$$f = -a\left(\frac{\pi A}{B} + 2\ln(\varkappa a\gamma)\right) = \frac{a\pi}{J_0(2\varkappa a)}\left[N_0(2\varkappa a) - \frac{2}{\pi}\ln(\varkappa a\gamma)J_0(2\varkappa a)\right].$$

В предельном случае $\varkappa a \ll 1$: $f = 2a^3\varkappa^2$ (в согласии с формулой борновского приближения (126.14)). При $\varkappa a \gg 1$ имеем $f = -2a\ln(\varkappa a\gamma)$.

6. Во втором приближении теории возмущений определить амплитуду рассеяния в предельном случае малых энергий (*И. Я. Померанчук*, 1948).

Р е ш е н и е. При $k \to 0$ интеграл во втором члене формулы (130.13) принимает вид

$$-\int \frac{U_{-\mathbf{k}''}U_{\mathbf{k}''}}{k''^2}d^3k'' = -\iiint U(\mathbf{r})U(\mathbf{r}')e^{i\mathbf{k}''(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\frac{d^3k''}{k''^2}\,dV\,dV' =$$

$$= -2\pi^2\iint\frac{U(\mathbf{r})U(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,dV\,dV';$$

мы воспользовались здесь формулой

$$\int e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\frac{4\pi}{k^2}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

(см. II, § 51). Таким образом, амплитуда рассеяния

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int U\,dV + \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2\iint\frac{U(\mathbf{r})U(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,dV\,dV'. \qquad (1)$$

В случае центрального поля эта формула дает

$$f = -\frac{2m}{\hbar^2}\int Ur^2 dr + \frac{8m^2}{\hbar^4}\iint\limits_{r'>r} U(r)U(r')r^2 dr\cdot r'\,dr'.$$

Второй член в формуле (1) всегда положителен (как это ясно из исходного выражения интеграла в k-пространстве). Отсюда следует, что в поле отталкивания ($U>0$) первое борновское приближение дает всегда завышенный, а в поле притяжения ($U<0$) — заниженный результат для сечения рассеяния при малых энергиях.

7. Определить зависимость от энергии амплитуды рассеяния медленных частиц в двумерном случае.

Р е ш е н и е. Волновая функция на больших расстояниях дается в двумерном случае формулой (1) задачи к § 124. Рассуждения, аналогичные проведенным в трехмерном случае, показывают, что главный вклад в рассеяние при малых энергиях вносит состояние с $m=0$, так что амплитуда рассеяния f не зависит от угла рассеяния φ. Это позволяет записать волновую функцию на всех расстояниях $\rho \gg a$, просто заменив $e^{ik\rho}/\sqrt{\rho}$ на точное решение уравнения Шредингера свободного движения, имеющее такую асимптотику. (См. примеч. на с. 204 и задачу 6 к § 126.) Таким образом,

$$\psi = e^{ikz} + f\sqrt{\frac{\pi k}{2}}\cdot iH_0^{(1)}k\rho. \tag{1}$$

Перейдем в (1) к области малых расстояний $\rho \ll 1/k$, используя приближенное выражение для $H_0^{(1)}(x)$ при малых x:

$$H_0^{(1)}(x) \approx -i\frac{2}{\pi}\ln\frac{2i}{\gamma x}, \quad |x| \ll 1,$$

$\gamma = e^C$, C — постоянная Эйлера. Получаем

$$\psi \approx \left(1 + f\sqrt{\frac{2k}{\pi}}\ln\frac{2i}{\gamma k}\right) - f\sqrt{\frac{2k}{\pi}}\ln\rho. \tag{2}$$

Формула (2), как и должно быть, соответствует общему решению уравнения $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{1}{\rho}\dfrac{d}{d\rho}\rho\dfrac{d\psi}{d\rho} = 0$, справедливого в области $\dfrac{1}{k} \gg \rho \gg a$, где в уравнении Шредингера можно пренебречь членами с $U(x)$ и E:

$$\psi \approx c_1 + c_2\ln\rho.$$

Как и в (132.3), (132.9) отношение постоянных c_1/c_2 определяется решением уравнения Шредингера с $E=0$ в области $\rho \sim a$. Это отношение вещественно и не зависит от энергии. Обозначим

$$c_1/c_2 = -\ln r_0, \tag{3}$$

где r_0 — постоянная размерности длины. Сравнивая (2) с (3), находим

$$f = -\sqrt{\frac{\pi}{2k}}\frac{1}{\ln[i2/(\gamma k r_0)]},$$

откуда сечение

$$\sigma = 2\pi|f|^2 = \frac{\pi^2}{k}\frac{1}{\ln^2[2/(\gamma k r_0)] + \pi^2/4}. \tag{4}$$

Мы видим, что в двумерном случае, в отличие от трехмерного, сечение рассеяния возрастает с уменьшением энергии.

Заметим, что при рассеянии на бесконечно-высоком цилиндрическом потенциальном барьере радиуса a постоянная r_0 в (3) совпадает с a.

§ 133. Резонансное рассеяние при малых энергиях

Особого рассмотрения требует рассеяние медленных ($ka \ll 1$) частиц в поле притяжения в случае, когда в дискретном спектре отрицательных уровней энергии имеется s-состояние с энергией, малой по сравнению с величиной поля U в пределах радиуса a его действия; обозначим этот уровень буквой ε ($\varepsilon < 0$). Энергия E рассеиваемой частицы, будучи малой величиной, близка к уровню ε, т. е. находится, как говорят, почти в *резонансе* с ним. Это приводит, как мы увидим, к значительному увеличению сечения рассеяния.

Наличие неглубокого уровня можно учесть в теории рассеяния формальным методом, основанным на следующих замечаниях.

В точном уравнении Шредингера для функции $\chi = rR_0(r)$ (при $l = 0$)

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(r)]\chi = 0,$$

во «внутренней» области поля ($r \lesssim a$) можно пренебречь E по сравнению с U:

$$\chi'' - \frac{2m}{\hbar^2}U(r)\chi = 0, \quad r \sim a. \tag{133.1}$$

Во «внешней» же области ($r \gg a$), напротив, можно пренебречь величиной поля U:

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2}E\chi = 0, \quad r \gg a. \tag{133.2}$$

Решение уравнения (133.2) должно было бы быть «сшито» при некотором r_1 (таком, что $1/k \gg r_1 \gg a$) с решением уравнения (133.1), удовлетворяющим граничному условию $\chi(0) = 0$; условие сшивания заключается в непрерывности отношения χ'/χ, не зависящего от общего нормировочного множителя волновой функции.

Однако вместо того, чтобы рассматривать движение в области $r \sim a$, мы наложим на решение во внешней области должным образом подобранное граничное условие для χ'/χ при малых r; поскольку внешнее решение медленно меняется при $r \to 0$, можно формально отнести это условие к точке $r = 0$. Уравнение

(133.1) в области $r \sim a$ не содержит E; поэтому заменяющее его граничное условие тоже не должно зависеть от энергии частицы. Другими словами, оно должно иметь вид

$$\frac{\chi'}{\chi}\Big|_{r\to 0} = -\varkappa, \tag{133.3}$$

где $\varkappa$ — некоторая постоянная. Но раз $\varkappa$ не зависит от E, то это же условие (133.3) должно относиться и к решению уравнения Шредингера для малой отрицательной энергии $E = -|\varepsilon|$, т. е. к волновой функции соответствующего стационарного состояния частицы. При $E = -|\varepsilon|$ имеем из (133.2)

$$\chi = A_0 \exp\Big(-\frac{\sqrt{2m|\varepsilon|}}{\hbar} r\Big) \tag{133.4}$$

(A_0 — постоянная), и подстановка этой функции в (133.3) показывает, что $\varkappa$ есть положительная величина, равная

$$\varkappa = \frac{\sqrt{2m|\varepsilon|}}{\hbar}. \tag{133.5}$$

Применим теперь граничное условие (133.3) к волновой функции свободного движения

$$\chi = \text{const} \cdot \sin(kr + \delta_0),$$

представляющей собой точное общее решение уравнения (133.2) при $E > 0$. В результате получим для искомой фазы δ_0

$$\operatorname{ctg}\delta_0 = -\frac{\varkappa}{k} = -\sqrt{\frac{|\varepsilon|}{E}}. \tag{133.6}$$

Поскольку энергия E ограничена здесь лишь условием $ak \ll 1$ (но она не должна быть малой по сравнению с $|\varepsilon|$), то фаза δ_0, а с нею и амплитуда s-рассеяния могут оказаться не малыми величинами.

Фазы же δ_l с $l > 0$, а с ними и соответствующие парциальные амплитуды остаются по-прежнему малыми. Поэтому полную амплитуду можно по-прежнему считать совпадающей с амплитудой s-рассеяния

$$f \approx \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_0} - 1) = \frac{1}{k(\operatorname{ctg}\delta_0 - i)}.$$

Подставив сюда (133.6), получим

$$f = -\frac{1}{\varkappa + ik} \tag{133.7}$$

и для полного сечения рассеяния

$$\sigma = \frac{4\pi}{\varkappa^2 + k^2} = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\frac{1}{E + |\varepsilon|}. \tag{133.8}$$

Таким образом, рассеяние по-прежнему изотропно, но его сечение зависит от энергии, и в области резонанса ($E \sim |\varepsilon|$) оказывается большим по сравнению с квадратом радиуса действия поля a^2 (поскольку $1/k \gg a$). Подчеркнем, что вид формулы (133.8) не зависит от деталей взаимодействия частиц на малых расстояниях между ними и всецело определяется значением резонансного уровня[1]).

Полученная формула имеет несколько более общий характер, чем сделанное при ее выводе предположение. Подвергнем функцию $U(r)$ небольшому изменению; при этом изменится и значение постоянной $\varkappa$ в граничном условии (133.3). Соответствующим изменением $U(r)$ можно добиться обращения $\varkappa$ в нуль, а затем сделать малой отрицательной величиной. При этом мы получим ту же формулу (133.7) для амплитуды рассеяния и ту же формулу (133.8) для сечения. В последней, однако, величина $|\varepsilon| = \hbar^2\varkappa^2/2m$ является теперь просто характерной для поля $U(r)$ постоянной, но отнюдь не уровнем энергии в этом поле. В таких случаях говорят, что в поле имеется *виртуальный уровень*, имея в виду, что хотя в действительности никакого близкого к нулю уровня нет, но уже небольшого изменения поля было бы достаточно для того, чтобы такой уровень появился.

При аналитическом продолжении функции (133.7) в плоскости комплексного E на левой вещественной полуоси ik переходит в $-\sqrt{-2mE}/\hbar$ (см. § 128), и мы видим, что амплитуда рассеяния имеет полюс при $E = -|\varepsilon|$ в соответствии с общими результатами § 128. Напротив, виртуальному уровню, как и следовало, не соответствует на физическом листе никакой особенности в амплитуде рассеяния (полюс же $E = -|\varepsilon|$ амплитуда рассеяния имеет на нефизическом листе — см. примеч. на с. 637).

С формальной точки зрения формула (133.7) соответствует случаю, когда в выражении (125.15)

$$f_0 = \frac{1}{g_0(k) - ik}$$

первый член разложения функции $g_0(k)$ отрицателен и аномально мал. Для уточнения формулы можно учесть еще и следующий

[1]) Формула (133.8) была впервые получена *Вигнером* (*E. Wigner*, 1933); идея изложенного вывода принадлежит *Бете* и *Пайерлсу* (*H. A. Bethe, R. Peierls*, 1935).

член разложения, написав

$$f_0 = \frac{1}{-\varkappa_0 + (1/2)r_0k^2 - ik} \tag{133.9}$$

(*Л. Д. Ландау, Я. А. Смородинский*, 1944); напомним, что при достаточно быстром убывании поля функции $g_l(k)$ разлагаются по четным степеням k — см. § 132. Мы обозначили здесь через $-\varkappa_0$ величину $g_0(0)$, имея в виду сохранить обозначение $\varkappa$ для величины (133.5), связанной с уровнем энергии ε. Согласно сказанному выше $\varkappa$ определяется как значение $-ik = \varkappa$, обращающее в нуль знаменатель в (133.9), т. е. корень уравнения

$$\varkappa = \varkappa_0 + (1/2)r_0\varkappa^2. \tag{133.10}$$

Поправочный член $r_0k^2/2$ в знаменателе в (133.9) мал по сравнению с $\varkappa_0$ в силу предполагаемой малости k, но сам по себе он имеет «нормальный» порядок величины: коэффициент $r_0 \sim a$ (этот коэффициент всегда положителен — см. задачу 1). Следует подчеркнуть, что учет этого члена является еще законным уточнением формулы для амплитуды рассеяния, в которой пренебрежено вкладами от моментов $l \neq 0$: он дает в f поправку относительного порядка ak, между тем как вклад от рассеяния с $l = 1$ имеет относительный порядок $(ak)^3$.

При $k \to 0$ амплитуда $f_0 \to -1/\varkappa_0$, т. е. $1/\varkappa_0$ совпадает с введенной в предыдущем параграфе длиной рассеяния α. Коэффициент r_0 в формуле

$$g_0(k) \equiv k \operatorname{ctg} \delta_0 = -1/\alpha + (1/2)r_0k^2 \tag{133.11}$$

называют *эффективным радиусом взаимодействия* [1]).

Для сечения рассеяния имеем из (133.9)

$$\sigma = \frac{4\pi}{(\varkappa_0 - (1/2)r_0k^2)^2 + k^2}.$$

Если пренебречь в знаменателе членом $\sim k^4$ (хотя он и является законным), то эту формулу можно представить (с учетом

[1]) Укажем значения постоянных α и r_0 для важного случая взаимодействия двух нуклонов. Для нейтрона и протона с параллельными спинами (изотопическое состояние с $T = 0$) $\alpha = 5{,}4 \cdot 10^{-13}$, $r_0 = 1{,}7 \cdot 10^{-13}$ см; этим значениям соответствует истинный уровень с энергией $|\varepsilon| = 2{,}23$ МэВ — основное состояние дейтрона. Для нейтрона же и протона с антипараллельными спинами (изотопическое состояние с $T = 1$) $\alpha = -24 \cdot 10^{-13}$, $r_0 = 2{,}7 \cdot 10^{-13}$ см; этим значениям отвечает виртуальный уровень $|\varepsilon| = 0{,}067$ МэВ. В силу изотопической инвариантности последние значения должны относиться также и к системе двух нейтронов с антипараллельными спинами (параллельные спины система nn в s-состоянии вообще не может иметь в силу принципа Паули).

(133.10)) в виде

$$\sigma = \frac{4\pi(1+r_0\varkappa)}{k^2+\varkappa^2} = \frac{4\pi\hbar^2}{m}\frac{1+r_0\varkappa}{E+|\varepsilon|}. \tag{133.12}$$

Вернемся к выражению (133.4) волновой функции связанного состояния во «внешней» области и свяжем нормировочный коэффициент в ней с введенными выше параметрами. Определив вычет функции (133.9) в ее полюсе $E=\varepsilon$ и сравнив с формулой (128.11), найдем

$$\frac{1}{A_0^2} = \frac{1}{2\varkappa} - \frac{r_0}{2}. \tag{133.13}$$

Второй член представляет собой малую поправку к первому, поскольку $\varkappa r_0 \sim \varkappa a \ll 1$. Без этой поправки $A_0^2 = 2\varkappa$, т. е.

$$\chi = \sqrt{2\varkappa}e^{-\varkappa r}, \quad \psi = \frac{\chi}{\sqrt{4\pi r}} = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{133.14}$$

что соответствует такой нормировке, как если бы выражение (133.14) было справедливым во всем пространстве.

Остановимся кратко на резонансе в рассеянии с не равными нулю орбитальными моментами.

Разложение функции $g_l(k)$ начинается с члена $\sim k^{-2l}$; сохранив два первых члена разложения, напишем парциальную амплитуду рассеяния в виде

$$f_l = -\frac{1}{bE^{-l}(-\varepsilon+E)+ik}, \tag{133.15}$$

где b и ε — две постоянные, причем $b>0$ (см. ниже). Резонансному случаю соответствует аномально малое значение коэффициента при E^{-l}, т. е. аномально малое ε. Однако, ввиду малости E, член $b\varepsilon E^{-l}$ все же может быть и велик по сравнению с k.

Если $\varepsilon<0$, то знаменатель выражения (133.15) имеет вещественный корень $E\approx -|\varepsilon|$, так что ε есть дискретный уровень энергии (с моментом l)[1]. Однако в противоположность резонансу в s-рассеянии амплитуда (133.15) при этом нигде не становится большой по сравнению с a; амплитуда резонансного рассеяния с моментом $l+1$ оказывается лишь того же порядка величины, что и амплитуда нерезонансного рассеяния с моментом l.

[1]) При $\varepsilon<0$ и E, близком к $|\varepsilon|$, имеем

$$f_l \approx (-1)^{l+1}|\varepsilon|^l/[b(E+|\varepsilon|)].$$

Сравнение с (128.17) показывает, что $b>0$.

Если же $\varepsilon > 0$, то амплитуда (133.15) достигает в области $E \sim \varepsilon$ порядка величины $1/k$, т. е. становится большой по сравнению с a. Относительная ширина этой области мала: $\Delta E/\varepsilon \sim (ak)^{2l-1}$. Таким образом, в этом случае имеет место резко выраженный резонанс. Такая картина резонансного рассеяния связана с тем, что положительный уровень с $l \neq 0$ хотя и не является истинным дискретным уровнем, но представляет собой квазидискретный уровень: благодаря наличию центробежного потенциального барьера вероятность ухода частицы с малой энергией из этого состояния на бесконечность мала, так что «продолжительность жизни» состояния велика (см. § 134). В этом заключается причина отличия характера резонансного рассеяния при $l \neq 0$ от резонанса в s-состоянии, где центробежный барьер отсутствует.

Знаменатель в (133.15) при $\varepsilon > 0$ обращается в нуль при $E = E_0 - i\Gamma/2$, где

$$E_0 \approx \varepsilon, \quad \Gamma = \frac{2\sqrt{2m}}{b\hbar}\varepsilon^{l+1/2}. \tag{133.16}$$

Этот полюс амплитуды рассеяния находится, однако, на «нефизическом» листе. Малая величина Γ является шириной квазидискретного уровня (см. § 134).

Наконец, укажем интересное свойство фаз δ_l, которое легко установить на основании изложенных выше результатов.

Будем рассматривать фазы $\delta_l(E)$ как непрерывные функции энергии, не приводя их к интервалу между 0 и π (ср. примеч. на с. 144). Покажем, что тогда имеет место равенство

$$\delta_l(0) - \delta_l(\infty) = n_l\pi, \tag{133.17}$$

где n_l — число дискретных уровней с моментом l в поле притяжения $U(r)$ (*N. Levinson*, 1949).

Для этого заметим, что в поле, удовлетворяющем условию $|U| \ll \hbar^2/ma^2$, при всех энергиях применимо борновское приближение, так что $\delta_l(E) \ll 1$ при всех E. При этом $\delta_l(\infty) = 0$, поскольку при $E \to \infty$ амплитуда рассеяния стремится к нулю; значение же $\delta_l(0) = 0$ в соответствии с общими результатами § 132. В то же время в таком поле отсутствуют дискретные уровни (см. § 45), так что $n_l = 0$. Будем теперь следить за изменением разности $\delta_l(\Delta) - \delta_l(\infty)$ (где Δ — некоторая заданная малая величина) при постепенном углублении потенциальной ямы $U(r)$. По мере углубления у верхнего края ямы последовательно появляются первый, второй и т. д. уровни. При этом

фаза $\delta_l(\Delta)$ получает каждый раз приращение на π [1]). Достигнув заданного $U(r)$ и устремив затем $\Delta \to 0$, мы и получим формулу (133.17).

З а д а ч и

1. Выразить эффективный радиус взаимодействия r_0 через волновую функцию связанного состояния ($E = \varepsilon$) во «внутренней» области, $r \sim a$ (*Я. А. Смородинский*, 1948).

Р е ш е н и е. Пусть χ_0 — волновая функция в области $r \sim a$, нормированная условием $\chi_0 \to 1$ при $r \to \infty$. Тогда квадрат волновой функции во всем пространстве можно написать в виде

$$\chi^2 = A_0^2(e^{-2\varkappa r} + \chi_0^2 - 1)$$

(это выражение переходит в $A_0^2 e^{-2\varkappa r}$ при $\varkappa r \gg 1$ и в $A_0^2\chi_0^2$ при $\varkappa r \ll 1$).

Он должен быть нормирован условием

$$\int_0^\infty \chi^2 dr = A_0^2\left[\frac{1}{2\varkappa} - \int_0^\infty (1-\chi_0^2)dr\right] = 1,$$

и сравнение с (133.13) дает

$$r_0 = 2\int_0^\infty (1-\chi_0^2)\,dr.$$

Из уравнения (133.1) с $U(r) < 0$, решением которого является функция χ_0, следует, что $\chi_0(r) < \chi_0(\infty) = 1$. Поэтому всегда $r_0 > 0$.

2. Определить изменение фаз δ_l при варьировании поля $U(r)$.

Р е ш е н и е. Варьируя $U(r)$ в уравнении Шредингера

$$\chi_l'' + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} - U\right]\chi_l = 0,$$

получим

$$\delta\chi_l'' + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} - U\right]\delta\chi_l = \frac{2m}{\hbar^2}\chi_l\delta U.$$

Умножив первое уравнение на $\delta\chi_l$, второе — на χ_l, вычтя почленно одно из другого и интегрируя по dr, найдем

$$(\chi_l\delta\chi_l' - \chi_l'\delta\chi_l)|_{r\to\infty} = \frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty \chi_l^2\delta U\,dr.$$

Подставив в левую часть равенства асимптотические выражения

$$\chi_l = \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right),$$

$$\delta\chi_l = \delta(\delta_l)\cos\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right)$$

[1]) В формуле (133.6) этому соответствует изменение δ_0 от 0 до π, когда при заданном малом значении k величина $\varkappa$ меняется от отрицательного значения $-\varkappa \gg k$ до положительного значения $\varkappa \gg k$. В случае $l \neq 0$ то же самое следует из формулы $k\operatorname{ctg}\delta_l = -bE^{-l}(E-\varepsilon)$, когда при заданном $E = \Delta$ ε меняется от $\varepsilon \gg \Delta$ до $-\varepsilon \gg \Delta$.

(выбором коэффициента 1 в этом выражении определяется принимаемая нами здесь нормировка χ_l), получаем

$$\delta(\delta_l) = -\frac{2m}{k\hbar^2}\int\limits_0^\infty \chi_l^2 \delta U\, dr.$$

На основании этой формулы можно сделать определенные заключения о знаке фаз δ_l, рассматриваемых как непрерывные функции энергии. Для устранения неоднозначности в определении этих функций (аддитивная постоянная, кратная π) будем нормировать их условием $\delta_l(\infty) = 0$.

Начав с $U = 0$, когда все $\delta_l = 0$, и постепенно увеличивая $|U|$, найдем, что в поле отталкивания ($U > 0$) все $\delta_l < 0$, а в поле притяжения ($U < 0$) $\delta_l > 0$. В поле отталкивания $\delta_l(0) = 0$, и потому при малых энергиях δ_l малы; амплитуда рассеяния, следовательно, отрицательна: $f \approx \delta_0/k < 0$. В поле притяжения аналогичное заключение о положительности f можно сделать лишь в случае отсутствия уровней; в противном случае при малых E фазы δ_l близки не к нулю, а к $n\pi$ (см. (133.17)) и никаких заключений о знаке f сделать нельзя.

3. Найти длину рассеяния α и эффективный радиус взаимодействия r_0 для сферической прямоугольной потенциальной ямы радиуса a и глубины U_0, в которой имеется единственный дискретный уровень энергии, близкий к нулю.

Р е ш е н и е. Поступаем, как в задаче 1 к § 132, с той разницей, однако, что в области внутри ямы не пренебрегаем энергией частицы $E = \hbar^2k^2/2m$ по сравнению с U_0. Для определения фазы δ_0 получаем уравнение

$$k\operatorname{ctg}(\delta_0 + ak) = K\operatorname{ctg} aK, \quad K = (1/\hbar)\sqrt{2m(U_0 + E)}.$$

Для того чтобы в яме имелся лишь один, близкий к нулю уровень, должно быть

$$U_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}(1 + \Delta)$$

с $\Delta \ll 1$ (см. задачу 1 к § 33). Разлагая написанное уравнение по степеням ka и Δ, получим

$$k\operatorname{ctg}\delta_0 \approx -(\pi^2/8a)\Delta + ak^2/2,$$

откуда $\alpha = 1/\varkappa_0 = 8a/\pi^2\Delta$, $r_0 = a$. Значение $\varkappa_0$ совпадает, как и следовало, с величиной $\sqrt{2m|E_1|}/\hbar$, где E_1 — энергия уровня в яме (см. задачу 1 к § 33).

4. Выразить интеграл $\int\limits_0^a \chi^2 dr$ от квадрата волновой функции s-состояния через фазу $\delta_0(k)$ для поля $U(r)$, отличного от нуля лишь внутри сферы радиуса a (*O. Lüders*, 1955).

Р е ш е н и е. Согласно (128.10) имеем

$$\int\limits_0^a \chi^2 dr = \frac{1}{2k}\left[\chi'\frac{\partial\chi}{\partial k} - \chi\left(\frac{\partial\chi}{\partial k}\right)'\right]_{r=a},$$

где штрих означает дифференцирование по r (а производные по E в (128.10) заменены производными по $k = \sqrt{2mE}/\hbar$). Поскольку при $r = a$ поле уже отсутствует, то в правой части равенства можно использовать волновую функцию свободного движения $\chi = 2\sin(kr + \delta_0)$ (нормировка согласно

(33.20)). В результате получаем

$$\int_0^a \chi^2 dr = 2\left(a + \frac{d\delta_0}{dk}\right) - \frac{1}{k}\sin[2(ka+\delta_0)] > 0.$$

Поскольку интеграл от χ^2 заведомо положителен, то должно быть положительно и выражение в правой части равенства [1]).

§ 134. Резонанс на квазидискретном уровне

Система, способная к распаду, не обладает, строго говоря, дискретным спектром энергий. Вылетающая из нее при распаде частица уходит на бесконечность; в этом смысле движение системы инфинитно, а потому энергетический спектр непрерывен.

Может, однако, оказаться, что вероятность распада системы очень мала. Простейший пример такого рода представляет частица, окруженная достаточно высоким и широким потенциальным барьером. Другим источником метастабильности состояния может явиться необходимость изменения спина системы при распаде, осуществляющегося за счет слабого спин-орбитального взаимодействия.

Для таких систем с малой вероятностью распада можно ввести понятие о *квазистационарных* состояниях, в которых частицы движутся в течение длительного времени «внутри системы», покидая ее лишь по истечении значительного промежутка времени τ, которое можно назвать *продолжительностью жизни* данного почти стационарного состояния ($\tau \sim 1/w$, где w — вероятность распада в единицу времени). Энергетический спектр этих состояний будет *квазидискретным*; он состоит из ряда размытых уровней, *ширина* которых Γ связана с продолжительностью жизни через $\Gamma \sim \hbar/\tau$ (см. (44.7)). Ширины квазидискретных уровней малы по сравнению с расстояниями между ними.

При рассмотрении квазистационарных состояний можно применить следующий формальный метод. До сих пор мы всегда рассматривали решения уравнения Шредингера с граничным условием, требующим конечности волновой функции на бесконечности. Вместо этого будем теперь искать решения, представляющие собой на бесконечности расходящуюся сферическую волну; это соответствует частице, вылетающей в конце концов из системы при ее распаде. Ввиду того, что такое граничное условие комплексно, нельзя уже утверждать, что собственные

[1]) Это неравенство ранее было получено другим способом *Вигнером* (1955).

значения энергии должны быть вещественными. Напротив, в результате решения уравнения Шредингера мы получим набор комплексных значений, которые мы будем писать в виде

$$E = E_0 - i\Gamma/2, \tag{134.1}$$

где E_0 и Γ — две положительные (см. ниже) величины.

Легко видеть, в чем заключается физический смысл комплексных значений энергии. Временной множитель волновой функции квазистационарного состояния имеет вид

$$\exp\Big(-\frac{i}{\hbar}Et\Big) = \exp\Big(-\frac{i}{\hbar}E_0 t - \frac{\Gamma}{2\hbar}t\Big).$$

Поэтому все вероятности, определяющиеся квадратами модуля волновой функции, затухают со временем по закону $e^{-\Gamma t/\hbar}$ [1]). В частности, по этому закону затухает и вероятность нахождения частицы «внутри системы».

Таким образом, Γ определяет продолжительность жизни состояния; вероятность распада в единицу времени равна

$$w = \Gamma/\hbar. \tag{134.2}$$

На больших расстояниях волновая функция квазистационарного состояния (расходящаяся волна) содержит множитель

$$\exp\Big[\frac{ir}{\hbar}\sqrt{2m(E_0 - i\Gamma/2)}\Big],$$

экспоненциально возрастающий при $r \to \infty$ (мнимая часть корня отрицательна). Поэтому нормировочный интеграл $\int |\psi|^2 dV$ для этих функций расходится. Заметим, кстати, что этим обстоятельством разрешается кажущееся противоречие между затуханием квадрата $|\psi|^2$ со временем и тем, что нормировочный

[1]) Заметим, что отсюда видна физическая необходимость положительности Γ. Выполнение этого требования автоматически обеспечивается поставленным на бесконечности граничным условием к решению волнового уравнения или эквивалентным ему (см. § 130) правилом обхода в формулах теории возмущений. Пусть переходы с дискретного уровня n в состояния ν непрерывного спектра вызываются постоянным возмущением V. Тогда поправка второго порядка к уровню энергии

$$E_n^{(2)} = \int \frac{|V_{n\nu}|^2 d\nu}{E_n^{(0)} - E_\nu + i0}$$

(ср. (38.10)). По правилу (43.10) находим отсюда

$$\Gamma = -2\,\mathrm{Im}\; E_n^{(2)} = 2\pi \int |V_{n\nu}|^2 \delta(E_n^{(0)} - E_\nu)\, d\nu$$

в согласии с выражением (43.1) для вероятности перехода.

интеграл должен быть постоянной величиной, как это следует из волнового уравнения. Выясним вид волновой функции, описывающей движение частицы с энергией, близкой к одному из квазидискретных уровней системы.

Как и в § 128, напишем асимптотический (на больших расстояниях) вид радиальной части волновой функции в форме (128.1)

$$R_l = \frac{1}{r}\left[A_l(E)\exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right) + B_l(E)\exp\left(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right)\right] \quad (134.3)$$

и будем рассматривать E как комплексную переменную. При вещественных положительных значениях E

$$R_l = \frac{1}{r}[A_l(E)e^{ikr} + B_l(E)e^{-ikr}], \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (134.4)$$

причем $A_l(E) = B_l^*(E)$ (см. (128.3), (128.4)); функция $B_l(E)$ берется здесь на верхней стороне разреза, проведенного вдоль правой вещественной полуоси.

Условие, определяющее комплексные собственные значения энергии, заключается в отсутствии в асимптотическом выражении (134.3) сходящейся волны. Это означает, что при $E = E_0 - i\Gamma/2$ должен обратиться в нуль коэффициент $B_l(E)$:

$$B_l\left(E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma\right) = 0. \quad (134.5)$$

Таким образом, квазидискретные уровни энергии, как и истинные дискретные уровни, являются нулями функции $B_l(E)$. Однако, в отличие от нулей, соответствующих истинным уровням, они лежат не на физическом листе. Действительно, написав условие (134.5), мы подразумевали, что искомая волновая функция квазистационарного состояния возникает из того же члена в (134.3), который является расходящейся волной ($\sim e^{ikr}$) и при $E > 0$ (в (134.4)). Но точка $E = E_0 - i\Gamma/2$ расположена под правой вещественной полуосью. Попасть в нее с верхней стороны разреза (на которой определены коэффициенты в (134.4)), не уходя при этом с физического листа, можно лишь путем обхода вокруг точки $E = 0$. При этом, однако, $\sqrt{-E}$ изменит знак, так что расходящаяся волна превратится в сходящуюся. Следовательно, для сохранения расходящегося характера волны переход должен совершаться непосредственно вниз через разрез, так что мы попадем на другой, нефизический, лист.

Рассмотрим теперь вещественные положительные значения энергии, близкие к квазидискретному уровню (при этом, конечно, подразумевается малость Γ; в противном случае такая близость была бы вообще невозможна). Разложив функцию $B_l(E)$

по степеням разности $E-(E_0-i\Gamma/2)$ и ограничиваясь членом первого порядка, напишем

$$B_l(E)=\Big(E-E_0+\frac{i}{2}\Gamma\Big)b_l, \tag{134.6}$$

где b_l — постоянная. Подставив это в (134.4), получим следующее выражение для волновой функции состояния, близкого к квазистационарному:

$$R_l=\frac{1}{r}\Big[\Big(E-E_0-\frac{i}{2}\Gamma\Big)b_l^*e^{ikr}+\Big(E-E_0+\frac{i}{2}\Gamma\Big)b_le^{-ikr}\Big]. \tag{134.7}$$

Фаза δ_l этой функции дается формулой

$$\exp(2i\delta_l)=\frac{E-E_0-i\Gamma/2}{E-E_0+i\Gamma_0/2}\exp(2i\delta_l^{(0)})= \\ =\Big[1-\frac{i\Gamma}{E-E_0+i\Gamma/2}\Big]\exp(2i\delta_l^{(0)}), \tag{134.8}$$

где

$$\exp(2i\delta_l^{(0)})=(-1)^{l+1}b_l^*/b_l. \tag{134.9}$$

При $|E-E_0|\gg\Gamma$ фаза δ_l совпадает с $\delta_l^{(0)}$, так что $\delta_l^{(0)}$ есть значение фазы вдали от резонанса.

В области резонанса δ_l сильно зависит от энергии. Переписав (134.8) с помощью формулы

$$\exp(2i\operatorname{arctg}\lambda)=\frac{\exp(i\operatorname{arctg}\lambda)}{\exp(-i\operatorname{arctg}\lambda)}=\frac{1+i\lambda}{1-i\lambda}$$

в виде

$$\delta_l=\delta_l^{(0)}-\operatorname{arctg}\frac{\Gamma}{2(E-E_0)}, \tag{134.10}$$

видим, что при прохождении через всю резонансную область (от $E\ll E_0$ до $E\gg E_0$) фаза меняется на π.

При $E=E_0-i\Gamma/2$ функция (134.7)сводится к

$$R_l=-\frac{i\Gamma}{r}b_l^*e^{ikr}.$$

Если нормировать волновую функцию условием равенства единице интеграла от $|\psi|^2$ по области внутри системы, то полный поток в этой расходящейся волне, равный $v|i\Gamma b_l^*|^2$, должен совпадать с вероятностью распада (134.2). Отсюда найдем

$$|b_l|^2=1/(\hbar v\Gamma). \tag{134.11}$$

Полученные результаты позволяют определить амплитуду упругого рассеяния частицы с энергией E, близкой к некоторому квазидискретному уровню составной системы, состоящей из рассеивающей системы вместе с рассеиваемой частицей. В общей формуле (123.11) в члене с тем значением l, которому соответствует уровень E_0, надо подставить выражение (134.8). Тогда получим

$$f(\theta) = f^{(0)}(\theta) - \frac{2l+1}{k}\frac{\Gamma/2}{E - E_0 + i\Gamma/2}\exp(2i\delta_l^{(0)})P_l(\cos\theta), \quad (134.12)$$

где $f^{(0)}(\theta)$ — амплитуда рассеяния вдали от резонанса, не зависящая от свойств квазистационарного состояния (она определяется формулой (123.11) с $\delta_l = \delta_l^{(0)}$ во всех членах суммы)[1]. Амплитуду $f^{(0)}(\theta)$ называют амплитудой *потенциального рассеяния*, а второй член в формуле (134.12) — амплитудой *резонансного рассеяния*. Последняя имеет полюс при $E = E_0 - i\Gamma/2$, находящийся, согласно сказанному выше, на нефизическом листе[2].

Формула (134.12) определяет упругое рассеяние в области резонанса на одном из квазидискретных уровней составной системы. Область ее применимости определяется требованием, чтобы разность $|E - E_0|$ была мала по сравнению с расстоянием D до соседних квазидискретных уровней

$$|E - E_0| \ll D. \quad (134.13)$$

Эта формула несколько упрощается, если речь идет о рассеянии медленных частиц, т. е. если длина волны частиц в резонансной области велика по сравнению с размерами рассеивающей системы. При этом существенно лишь s-рассеяние; будем считать, что уровень E_0 относится именно к движению с $l = 0$. Амплитуда потенциального рассеяния сводится теперь к вещественной постоянной $-\alpha$ (см. § 132)[3]. В амплитуде же резонансного рассеяния полагаем $l = 0$ и заменяем $\exp(2i\delta_0^{(0)})$ единицей,

[1]) Если речь идет о рассеянии заряженной частицы на системе заряженных частиц, то для фаз $\delta_l^{(0)}$ надо воспользоваться выражением (135.11).

[2]) Отметим, что формула (133.15) для резонансного рассеяния медленных частиц на положительном уровне ε с $l \neq 0$ при E, близких к ε, полностью соответствует резонансному члену в (134.12). При этом значения E_0 и Γ даются формулами (133.16), а ввиду малости E фаза $\delta_l^{(0)}$ мала, так что $\exp(2i\delta_l^{(0)}) \approx 1$.

[3]) Предполагается, что рассеивающее поле достаточно быстро убывает с расстоянием. В § 145 излагаемые результаты будут применены к рассеянию медленных нейтронов ядрами.

поскольку $\delta_0^{(0)} = -\alpha k \ll 1$. Таким образом, получаем

$$f(\theta) = -\alpha - \frac{\Gamma/2}{k(E - E_0 + i\Gamma/2)}. \qquad (134.14)$$

В узкой области $|E - E_0| \sim \Gamma$ второй член велик по сравнению с амплитудой α и последняя должна быть опущена. Однако при удалении от точки резонанса оба члена могут сравняться.

В приведенных выводах молчаливо подразумевалось, что величина самого уровня E_0 не слишком мала, и резонансная область не находится в окрестности точки $E = 0$. Если же речь идет о резонансе на первом квазидискретном уровне составной системы, расположенном на расстоянии от точки $E = 0$, малом по сравнению с расстоянием до следующего уровня ($E_0 \ll D$), то разложение (134.6) может стать незаконным; это проявляется уже в том, что амплитуда (134.14) не стремится при $E \to 0$ к постоянному пределу, как это требовалось бы для s-рассеяния согласно общей теории.

Рассмотрим случай близкого к нулю квазидискретного уровня, снова предполагая, что в резонансной области рассеиваемые частицы настолько медленны, что существенно лишь s-рассеяние.

Разложение коэффициентов $B_l(E)$ волновой функции должно производиться теперь по степеням самой энергии E. Точка $E = 0$ является точкой разветвления функций $B_l(E)$, причем обход вокруг нее с верхней на нижнюю сторону разреза превращает $B_l(E)$ в $B_l^*(E)$. Это значит, что разложение происходит по степеням $\sqrt{-E}$, меняющего знак при указанном обходе. Представим первые члены разложения функции $B_0(E)$ для вещественных положительных E в виде

$$B_0(E) = (E - \varepsilon_0 + i\gamma\sqrt{E})b_0(E), \qquad (134.15)$$

где ε_0 и γ — вещественные постоянные, а $b_0(E)$ — функция энергии, тоже разлагаемая по степеням $\sqrt{E}$, но не имеющая нулей вблизи точки $E = 0$[1]. Квазидискретному уровню $E = E_0 - i\Gamma/2$ соответствует обращение в нуль множителя $E - \varepsilon_0 + i\gamma\sqrt{E}$, продолженного в нижнюю полуплоскость нефизического листа; поэтому для определения E_0 и Γ имеем уравнение

$$E_0 - \frac{i}{2}\Gamma - \varepsilon_0 + i\gamma\sqrt{E_0 - i\Gamma/2} = 0 \qquad (134.16)$$

[1]) Функция $b_0(E)$ определяет, согласно (134.9), фазу потенциального рассеяния. При рассеянии медленных частиц первые члены ее разложения:

$$b_0(E) = \text{const} \cdot i(1 + i\alpha k).$$

(постоянные ε_0 и γ должны быть положительными для того, чтобы были положительными E_0 и Γ). Так, уровню с шириной $\Gamma \ll E_0$ соответствует соотношение $\varepsilon_0 \gg \gamma^2$ между постоянными ε_0 и γ. При этом из (134.16) имеем $E_0 = \varepsilon_0$, $\Gamma = 2\gamma\sqrt{\varepsilon_0}$.

Выражение (134.15) заменяет собой в рассматриваемом случае формулу (134.6); соответствующим образом должны быть изменены дальнейшие формулы (надо заменить везде E_0 на ε_0 и Γ на $2\gamma\sqrt{E}$). Поэтому для амплитуды рассеяния получим вместо (134.14) следующее выражение:

$$f = -\alpha - \frac{\hbar\gamma}{\sqrt{2m}(E - \varepsilon_0 + i\gamma\sqrt{E})} \tag{134.17}$$

(мы подставили здесь $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, где m — приведенная масса частицы и рассеивающей системы). При $E \to 0$ эта амплитуда стремится, как и следует, к постоянному пределу (тем самым оправдывается форма разложения (134.15)).

Отметим, что выражение вида (134.17) включает в себя также и случай близкого к нулю истинного дискретного уровня составной системы, получающийся при соответствующем соотношении между постоянными ε_0 и γ. Если $|\varepsilon_0| \ll \gamma^2$, то для энергий $E \ll \gamma^2$ в знаменателе резонансного члена можно пренебречь первым членом (E).

Пренебрегая также амплитудой потенциального рассеяния α, получим формулу

$$f = -[ik - \sqrt{2m}\varepsilon_0/\hbar\gamma]^{-1},$$

совпадающую с формулой (133.7) (причем $\varkappa = -\sqrt{2m}\varepsilon_0/\hbar\gamma$). Она соответствует резонансу на уровне $E = \varepsilon_0^2/\gamma^2$, являющемся истинным или виртуальным дискретным уровнем в зависимости от того, положительна или отрицательна постоянная $\varkappa$.

§ 135. Формула Резерфорда

Рассеяние в кулоновом поле представляет собой интерес с точки зрения физических применений. Оно интересно также и в том отношении, что для этого случая квантовомеханическая задача о столкновениях может быть решена до конца точно.

При наличии выделенного направления (в данном случае — направление падающей частицы) уравнение Шредингера в кулоновом поле удобно решать в параболических координатах ξ, η, φ (см. § 37). Задача о рассеянии частицы в центральном поле

обладает аксиальной симметрией. Поэтому волновая функция ψ не зависит от угла φ. Частное решение уравнения Шредингера (37.6) пишем в виде

$$\psi = f_1(\xi) f_2(\eta) \tag{135.1}$$

((37.7) с $m = 0$) и, соответственно этому, после разделения переменных получаем уравнения (37.8) с $m = 0$ [1]):

$$\begin{gathered} \frac{d}{d\xi}\left(\xi \frac{df_1}{d\xi}\right) + \left[\frac{k^2}{4}\xi - \beta_1\right] f_1 = 0, \\ \frac{d}{d\eta}\left(\eta \frac{df_2}{d\eta}\right) + \left[\frac{k^2}{4}\eta - \beta_2\right] f_2 = 0, \\ \beta_1 + \beta_2 = 1. \end{gathered} \tag{135.2}$$

Энергия рассеиваемой частицы, разумеется, положительна; мы положили $E = k^2/2$. Знаки в уравнениях (135.2) соответствуют случаю поля отталкивания; для сечения рассеяния в поле притяжения получается в точности тот же окончательный результат.

Мы должны найти такое решение уравнения Шредингера, которое при отрицательных z и больших r имеет вид плоской волны:

$$\psi \sim e^{ikz} \quad \text{при} \quad -\infty < z < 0, \quad r \to \infty,$$

что соответствует частице, падающей в положительном направлении оси z. Мы увидим из дальнейшего, что поставленному условию можно удовлетворить одним частным интегралом (135.1) (а не суммой интегралов с различными значениями β_1, β_2).

В параболических координатах это условие имеет вид

$$\psi \sim \exp\left[\frac{ik}{2}(\xi - \eta)\right] \quad \text{при} \quad \eta \to \infty \text{ и всех } \xi.$$

Ему можно удовлетворить, только если

$$f_1(\xi) = e^{ik\xi/2}, \tag{135.3}$$

а $f_2(\eta)$ подчиняется условию

$$f_2(\eta) \sim e^{-ik\eta/2} \quad \text{при} \quad \eta \to \infty. \tag{135.4}$$

Подставляя (135.3) в первое из уравнений (135.2), убеждаемся в том, что эта функция действительно удовлетворяет уравнению, если $\beta_1 = ik/2$. Второе из уравнений (135.2) с $\beta_2 = 1 - \beta_1$

[1]) В этом параграфе пользуемся кулоновыми единицами (см. с. 154).

приобретает тогда вид

$$\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_2}{d\eta}\right)+\left(\frac{k^2}{4}\eta-1+\frac{ik}{2}\right)f_2=0.$$

Ищем его решение в виде

$$f_2(\eta)=e^{-ik\eta/2}w(\eta), \tag{135.5}$$

где функция $w(\eta)$ стремится к постоянному пределу при $\eta\to\infty$. Для $w(\eta)$ получаем уравнение

$$\eta w''+(1-ik\eta)w'-w=0, \tag{135.6}$$

которое путем введения новой переменной $\eta_1=ik\eta$ приводится к уравнению вырожденной гипергеометрической функции с параметрами $\alpha=-i/k$, $\gamma=1$. Мы должны выбрать то из решений уравнения (135.6), которое, будучи умножено на $f_1(\xi)$, содержит в себе только расходящуюся (т. е. рассеянную), но не сходящуюся, сферическую волну. Таким решением будет функция

$$w=\text{const}\cdot F\left(-\frac{i}{k},1,ik\eta\right).$$

Таким образом, собирая полученные выражения, находим следующее точное решение уравнения Шредингера, описывающее рассеяние:

$$\psi=\exp\left(-\frac{\pi}{2k}\right)\Gamma\left(1+\frac{i}{k}\right)\exp\left[\frac{ik}{2}(\xi-\eta)\right]F\left(-\frac{i}{k},1,ik\eta\right). \tag{135.7}$$

Мы выбрали нормировочную постоянную в ψ таким образом, чтобы падающая плоская волна имела единичную амплитуду (см. ниже).

Для того чтобы выделить в этой функции падающую и рассеянную волны, надо рассмотреть ее вид на больших расстояниях от центра. Воспользовавшись первыми двумя членами асимптотического разложения (d.14) вырожденной гипергеометрической функции, получим при больших η

$$F\left(-\frac{i}{k},1,ik\eta\right)\approx\frac{(-ik\eta)^{i/k}}{\Gamma(1+i/k)}\left(1+\frac{1}{ik^3\eta}\right)+\frac{(ik\eta)^{-i/k}}{\Gamma(-i/k)}\frac{e^{ik\eta}}{ik\eta}=$$
$$=\frac{e^{\pi/2k}}{\Gamma(1+i/k)}\left(1+\frac{1}{ik^3\eta}\right)\exp\left(\frac{i}{k}\ln k\eta\right)-\frac{(i/k)e^{\pi/2k}}{\Gamma(1-i/k)}\frac{e^{ik\eta}}{ik\eta}\exp\left(-\frac{i}{k}\ln k\eta\right).$$

Подставив это в (135.7) и переходя к сферическим координатам ($\xi-\eta=2z$, $\eta=r-z=r(1-\cos\theta)$), получаем следующее

окончательное асимптотическое выражение волновой функции:

$$\psi = \left[1 + \frac{1}{ik^3 r(1-\cos\theta)}\right] \exp\left\{ikz + \frac{i}{k}\ln[kr(1-\cos\theta)]\right\} + \\ + \frac{f(\theta)}{r}\exp\left\{ikr - \frac{i}{k}\ln(2kr)\right\}, \quad (135.8)$$

где

$$f(\theta) = -\frac{1}{2k^2\sin^2(\theta/2)}\frac{\Gamma(1+i/k)}{\Gamma(1-i/k)}\exp\left(-\frac{2i}{k}\ln\sin\frac{\theta}{2}\right). \quad (135.9)$$

Первый член в (135.8) представляет собой падающую волну. Мы видим, что в связи с медленностью спадания кулонова поля падающая плоская волна искажается даже на больших расстояниях от центра, как это показывает наличие логарифмического члена в фазе, а также члена порядка $1/r$ в амплитуде волны[1]). Искажающий логарифмический член в фазе имеется также в рассеянной сферической волне, изображающейся вторым членом в (135.8). Эти отличия от обычного асимптотического вида волновой функции (123.3), однако, несущественны, так как дают для плотности потока поправки, стремящиеся к нулю при $r \to \infty$.

Таким образом, получаем для сечения рассеяния $d\sigma = |f(\theta)|^2 do$ формулу

$$d\sigma = \frac{do}{4k^2\sin^4(\theta/2)},$$

или, в обычных единицах,

$$d\sigma = \left(\frac{\alpha}{2mv^2}\right)^2 \frac{do}{\sin^4(\theta/2)} \quad (135.10)$$

($v = k\hbar/m$ — скорость частицы). Эта формула совпадает с известной *формулой Резерфорда*, к которой приходит классическая механика. Таким образом, для рассеяния в кулоновом поле квантовая и классическая механика дают одинаковый результат (*N. Mott, W. Gordon*, 1928). Естественно, что и формула Борна (126.12) приводит к тому же выражению (135.10).

[1]) Происхождение этого искажения можно уяснить уже из классической картины. Если рассмотреть семейство классических кулоновых гиперболических траекторий с одинаковым направлением падения (параллельным оси z), то уравнение нормальной к ним поверхности на больших расстояних от рассеивающего центра ($z \to -\infty$) стремится, как легко показать, не к $z = \text{const}$, а к $z + k^{-2}\ln k(r-z) = \text{const}$. Эта поверхность как раз и совпадает с поверхностью постоянной фазы падающей волны в (135.8).

Приведем для справочных целей выражение амплитуды рассеяния (135.9), написанное в виде суммы по сферическим функциям. Оно получается подстановкой в (124.5) фаз из (36.28)[1]):

$$\exp(2i\delta_l^{\text{кул}}) = \frac{\Gamma(l+1+i/k)}{\Gamma(l+1-i/k)}. \tag{135.11}$$

Таким образом, получим

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_l (2l+1)\frac{\Gamma(l+1+i/k)}{\Gamma(l+1-i/k)}P_l(\cos\theta). \tag{135.12}$$

Знаки в амплитуде (135.9) соответствуют кулонову полю отталкивания. Для поля притяжения выражение (135.9) должно быть заменено комплексно сопряженным. В последнем случае $f(\theta)$ обращается в бесконечность в полюсах функции $\Gamma(1-i/k)$, т. е. в точках, где аргумент Г-функции есть отрицательное целое число или нуль (при этом $\operatorname{Im} k > 0$ и функция $r\psi$ затухает на бесконечности). Соответствующие значения энергии

$$\frac{k^2}{2} = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots,$$

и совпадают с дискретными уровнями энергии в кулоновом поле притяжения (ср. § 128).

§ 136. Система волновых функций непрерывного спектра

При изучении движения в центрально-симметричном поле в гл. V рассматривались стационарные состояния, в которых частица обладает, наряду с определенными значениями энергии, также и определенными значениями орбитального момента l и его проекции m. Волновые функции этих состояний дискретного (ψ_{nlm}) и непрерывного (ψ_{klm}, энергия $\hbar^2k^2/2m$) спектров образуют вместе полную систему, по которой может быть разложена волновая функция произвольного состояния. Такая система, однако, не адекватна постановке задач в теории рассеяния. Здесь удобна другая система, в которой волновые функции непрерывного спектра характеризуются определенным асимптотическим поведением: на бесконечности имеется плоская волна $\exp(i\mathbf{kr})$ и наряду с ней расходящаяся сферическая волна; в этих состояниях частица имеет определенную энергию, но не имеет определенных момента и его проекции.

[1]) Величина $\delta_l^{\text{кул}}$ в этой формуле отличается от истинной (расходящейся) кулоновой фазы на величину, одинаковую для всех l.

Согласно (123.6), (123.7) такие волновые функции (мы обозначим их здесь как $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$) даются формулой

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} = \frac{1}{2k}\sum_{l=0}^{\infty} i^l(2l+1)e^{i\delta_l}R_{kl}(r)P_l\Big(\frac{\mathbf{kr}}{kr}\Big). \tag{136.1}$$

Аргумент полиномов Лежандра написан здесь в виде $\cos\theta = \mathbf{kr}/kr$, благодаря чему это выражение уже не связано с каким-либо определенным выбором осей координат (как это было в (123.6), где ось z совпадает с направлением распространения плоской волны). Давая вектору $\mathbf{k}$ все возможные значения, мы получим набор волновых функций, которые, как сейчас будет показано, взаимно ортогональны и нормированы обычным для непрерывного спектра правилом

$$\int \psi_{\mathbf{k}'}^{(+)*}\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}dV = (2\pi)^3\delta(\mathbf{k}'-\mathbf{k}). \tag{136.2}$$

Для доказательства[1]) замечаем, что произведение $\psi_{\mathbf{k}'}^{(+)*}\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ выражается двойной суммой по l и l' членов, содержащих произведения

$$P_l\Big(\frac{\mathbf{kr}}{kr}\Big)P_{l'}\Big(\frac{\mathbf{k}'\mathbf{r}}{k'r}\Big).$$

Интегрирование по направлениям $\mathbf{r}$ осуществляется формулой

$$\int P_l\Big(\frac{\mathbf{kr}}{kr}\Big)P_{l'}\Big(\frac{\mathbf{k}'\mathbf{r}}{k'r}\Big)\,do = \delta_{ll'}\frac{4\pi}{2l+1}P_l\Big(\frac{\mathbf{kk}'}{kk'}\Big) \tag{136.3}$$

(ср. формулу (с.12) математических дополнений), после чего остается

$$\int \psi_{\mathbf{k}'}^{(+)*}\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}dV =$$

$$= \frac{\pi}{kk'}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp[i\delta_l(k)-i\delta_l(k')]P_l(\cos\gamma)\int_0^{\infty}R_{k'l}R_{kl}r^2dr,$$

[1]) Специального доказательства требует по существу лишь взаимная ортогональность функций $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$. Что касается их нормировки, то она могла бы быть установлена непосредственно по асимптотическому виду функций (ср. § 21). В этом смысле выполнение (136.2) очевидно уже из того, что при $r\to\infty$ единственный не убывающий в этих функциях член $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} \approx e^{i\mathbf{kr}}$.

где γ — угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$. Но радиальные функции R_{kl} ортогональны и нормированы согласно

$$\int_0^\infty R_{k'l}R_{kl}r^2dr = 2\pi\delta(k'-k).$$

Поэтому в коэффициентах перед интегралами можно положить $k=k'$; воспользовавшись также формулой (124.3), имеем

$$\int \psi^{(+)*}_{\mathbf{k}'}\psi^{(+)}_{\mathbf{k}}dV = \frac{2\pi^2}{k^2}\delta(k'-k)\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\gamma) = \\ = \frac{8\pi^2}{k^2}\delta(k'-k)\delta(1-\cos\gamma).$$

Стоящее справа выражение равно нулю при всех $\mathbf{k}\neq\mathbf{k}'$, а при умножении на $2\pi k^2\sin\gamma\,d\gamma\,dk/(2\pi)^3$ и интегрировании по всему $\mathbf{k}$-пространству дает 1, что и доказывает формулу (136.2).

Наряду с системой функций $\psi^{(+)}_{\mathbf{k}}$, можно ввести также систему, соответствующую состояниям, в которых на бесконечности имеется плоская волна и вместе с ней — сходящаяся сферическая. Эти функции, которые обозначим через $\psi^{(-)}_{\mathbf{k}}$, получаются из функций $\psi^{(+)}_{\mathbf{k}}$ согласно

$$\psi^{(-)}_{\mathbf{k}} = \psi^{(+)*}_{-\mathbf{k}}. \tag{136.4}$$

Действительно, комплексное сопряжение превращает расходящуюся волну (e^{ikr}/r) в сходящуюся (e^{-ikr}/r), а плоская волна принимает вид $e^{-i\mathbf{kr}}$. Для того чтобы сохранить прежнее определение $\mathbf{k}$ (плоская волна $e^{i\mathbf{kr}}$), надо еще заменить $\mathbf{k}$ на $-\mathbf{k}$, что и сделано в (136.4). Заметив, что $P_l(-\cos\theta)=(-1)^lP_l(\cos\theta)$, получим из (136.1)

$$\psi^{(-)}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2k}\sum_{l=0}^{\infty}i^l(2l+1)e^{-i\delta_l}R_{kl}(r)P_l\Big(\frac{\mathbf{kr}}{kr}\Big). \tag{136.5}$$

Очень важен случай кулонова поля. Здесь функции $\psi^{(+)}_{\mathbf{k}}$ (и $\psi^{(-)}_{\mathbf{k}}$) могут быть написаны в замкнутом виде, непосредственно по формуле (135.7). Параболические координаты выражаем посредством

$$\frac{k}{2}(\xi-\eta) = kz = \mathbf{kr}, \quad k\eta = k(r-z) = kr-\mathbf{kr}.$$

Таким образом, получаем для кулонова поля отталкивания [1])

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} = e^{-\pi/2k}\Gamma\Big(1+\frac{i}{k}\Big)e^{i\mathbf{kr}}F\Big(-\frac{i}{k},1,i(kr-\mathbf{kr})\Big), \tag{136.6}$$

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(-)} = e^{-\pi/2k}\Gamma\Big(1-\frac{i}{k}\Big)e^{i\mathbf{kr}}F\Big(\frac{i}{k},1,-i(kr+\mathbf{kr})\Big). \tag{136.7}$$

Волновые функции для кулонова поля притяжения получаются отсюда одновременной заменой знака у k и r:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} = e^{\pi/2k}\Gamma\Big(1-\frac{i}{k}\Big)e^{i\mathbf{kr}}F\Big(\frac{i}{k},i(kr-\mathbf{kr})\Big), \tag{136.8}$$

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(-)} = e^{\pi/2k}\Gamma\Big(1+\frac{i}{k}\Big)e^{i\mathbf{kr}}F\Big(-\frac{i}{k},1,-i(kr+\mathbf{kr})\Big). \tag{136.9}$$

Характеристикой воздействия кулонова поля на движение частицы вблизи начала координат может служить отношение квадрата модуля $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ или $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$ в точке $r=0$ к квадрату модуля волновой функции $\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{kr}}$ свободного движения. С помощью формулы

$$\Gamma\Big(1+\frac{i}{k}\Big)\Gamma\Big(1-\frac{i}{k}\Big) = \frac{i}{k}\Gamma\Big(\frac{i}{k}\Big)\Gamma\Big(1-\frac{i}{k}\Big) = \frac{\pi}{k\,\mathrm{sh}(\pi/k)}$$

легко находим для поля отталкивания:

$$\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2} = \frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{-}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2} = \frac{2\pi}{k(e^{2\pi/k}-1)} \tag{136.10}$$

и для поля притяжения:

$$\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2} = \frac{|\psi_{\mathbf{k}}^{-}(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2} = \frac{2\pi}{k(1-e^{-2\pi/k})}. \tag{136.11}$$

Функции $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ и $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$ играют существенную роль в задачах, связанных с применениями теории возмущений в непрерывном спектре. Предположим, что в результате некоторого возмущения $\widehat{V}$ частица совершает переход между состояниями непрерывного спектра. Вероятность перехода определяется матричным элементом

$$\int \psi_f^* \widehat{V}\psi_i\, dV. \tag{136.12}$$

Возникает вопрос: какие именно решения волнового уравнения должны быть взяты в качестве начальной (ψ_i) и конечной (ψ_f)

[1]) Пользуемся кулоновыми единицами.

волновых функций для того, чтобы получить амплитуду перехода частицы из состояния с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ в состояние с импульсом $\hbar\mathbf{k}'$ на бесконечности[1]). Покажем, что для этого надо выбрать

$$\psi_i = \psi_{\mathbf{k}}^{(+)}, \quad \psi_f = \psi_{\mathbf{k}'}^{(-)} \tag{136.13}$$

(*A. Sommerfeld*, 1931).

Это становится ясным, если рассмотреть, как решался бы поставленный вопрос методом теории возмущений, примененной не только по отношению к возмущению $\widehat{V}$, но и по отношению к полю $U(r)$, в котором движется частица. В нулевом (по U) приближении матричный элемент (136.12) имеет вид

$$V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \widehat{V} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} dV.$$

В следующих (по U) приближениях этот интеграл заменяется рядом, каждый из членов которого выражается интегралом вида

$$\int \frac{V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}_1} U_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} \dots U_{\mathbf{k}_n\mathbf{k}}}{(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}_1} + i0) \dots (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}_n} + i0)} d^3k_1 \dots d^3k_n$$

(ср. § 43, 130); в числителях стоят (расположенные в различных последовательностях) матричные элементы по отношению к невозмущенным плоским волнам, а все полюсы обходятся при интегрированиях по одному и тому же определенному правилу. С другой стороны, этот ряд может быть получен как матричный элемент (136.12) с волновыми функциями ψ_i и ψ_f, представленными в виде рядов теории возмущений по полю U. Тот факт, что в результате должна получиться сумма интегралов, в которых все полюсы обходятся по одинаковому правилу, означает, следовательно, что по такому же правилу обходятся полюсы в членах рядов, изображающих ψ_i и ψ_f^*. Но если решать волновое уравнение по теории возмущений с этим правилом обхода, то автоматически получится решение, содержащее в своей асимптотике расходящуюся (наряду с плоской) волну. Другими словами, волновые функции, которые в нулевом (по U) приближении имели вид

$$\psi_i = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \psi_f^* = e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}},$$

[1]) Пример такого процесса: электрон, сталкиваясь с неподвижным тяжелым ядром, испускает фотон, меняя при этом свою энергию и направление движения; возмущением $\widehat{V}$ является взаимодействие электрона с полем излучения, а кулоново поле ядра — полем U, для которого определены функции $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ и $\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}$ (см. IV, § 92, 96). Другим примером является столкновение электрона с атомом, сопровождающееся ионизацией последнего (см. задачу 4 § 148).

должны быть заменены точными решениями волнового уравнения соответственно $\psi^{(+)}_{\mathbf{k}}$ и $\psi^{(+)}_{-\mathbf{k}'} = \left(\psi^{(-)}_{\mathbf{k}'}\right)^*$; этим и доказывается правило ((136.13)).

Выбор $\psi^{(-)}_{\mathbf{k}'}$ в качестве конечной волновой функции относится также и к случаям перехода из состояния дискретного в состояние непрерывного спектра (вопрос же о способе выбора ψ_i в этом случае естественно, не возникает).

§ 137. Столкновения одинаковых частиц

Особого рассмотрения требует случай столкновения двух одинаковых частиц. Тождественность частиц приводит в квантовой механике к появлению своеобразного обменного взаимодействия между ними. Оно существенно сказывается и на рассеянии (*N. Mott*, 1930)[1]).

Орбитальная волновая функция системы из двух частиц должна быть симметричной или антисимметричной относительно частиц в зависимости от того, четен или нечетен суммарный спин последних (см. § 62). Поэтому описывающая рассеяние волновая функция, получающаяся путем решения обычного уравнения Шредингера, должна быть симметризована или антисимметризована по частицам. Перестановка частиц эквивалентна замене направления соединяющего их радиуса-вектора на обратное. В системе координат, в которой покоится центр инерции, это означает, что r остается неизменным, а угол θ заменяется на $\pi - \theta$ (в связи с чем $z = r\cos\theta$ переходит в $-z$). Поэтому вместо асимптотического выражения (123.3) волновой функции мы должны писать

$$\psi = e^{ikz} \pm e^{-ikz} + \frac{1}{r}e^{ikr}[f(\theta) \pm (\pi - \theta)]. \qquad (137.1)$$

В силу тождественности частиц нельзя, конечно, указать, какая из них есть рассеиваемая, а какая — рассеивающая. В системе центра инерции мы имеем две одинаковые распространяющиеся навстречу друг другу падающие волны: e^{ikz} и e^{-ikz}. Расходящаяся же сферическая волна в (137.1) учитывает рассеяние обеих частиц, и вычисленный с ее помощью поток определяет вероятность того, что в данном элементе do телесного угла будет рассеяна какая-либо из частиц. Сечение рассеяния есть отношение этого потока к плотности потока в каждой из падающих

[1]) Прямое спин-орбитальное взаимодействие здесь по-прежнему не рассматривается.

плоских волн, т. е. по-прежнему определяется квадратом модуля коэффициента при e^{ikr}/r в волновой функции (137.1).

Таким образом, если суммарный спин сталкивающихся частиц четен, то сечение рассеяния имеет вид

$$d\sigma_s = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 do, \tag{137.2}$$

а если нечетен, то

$$d\sigma_a = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 do. \tag{137.3}$$

Характерно для обменного взаимодействия появление интерференционного члена $f(\theta)f^*(\pi - \theta) + f^*(\theta)f(\pi - \theta)$. Если бы частицы были различимы, как в обычной классической механике, то вероятность рассеяния какой-либо из них в данный элемент телесного угла do была бы равна просто сумме вероятностей отклонения одной из них на угол θ, а движущейся навстречу ей — на угол $\pi - \theta$; другими словами, сечение было бы равно

$$\{|f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2\} do.$$

В предельном случае малых скоростей амплитуда рассеяния (при достаточно быстро убывающем с расстоянием взаимодействии частиц) стремится к постоянному, не зависящему от углов пределу (§ 132). Из (137.3) видно, что при этом $d\sigma_a$ обращается в нуль, т. е. рассеиваются друг на друге лишь частицы с четным суммарным спином.

В формулах (137.2), (137.3) предполагается, что суммарный спин сталкивающихся частиц имеет определенное значение. Если же частицы не находятся в определенных спиновых состояниях, то для определения сечения надо произвести усреднение, считая все спиновые состояния равновероятными.

В § 62 было показано, что из общего числа $(2s + 1)^2$ различных спиновых состояний системы двух частиц со спином s $s(2s+1)$ состояний соответствует четному, а $(s+1)\,(2s+1)$ — нечетному полному спину (если s — полуцелое), или же наоборот (если s — целое). Предположим сначала, что спин s частиц — полуцелый. Тогда вероятность системе из обеих сталкивающихся частиц иметь четное S равна $\dfrac{s(2s+1)}{(2s+1)^2} = \dfrac{s}{2s+1}$, а вероятность нечетного S равна $\dfrac{s+1}{2s+1}$. Поэтому сечение рассеяния равно

$$d\sigma = \frac{s}{2s+1} d\sigma_s + \frac{s+1}{2s+1} d\sigma_a. \tag{137.4}$$

Подставив сюда (137.2), (137.3), получим

$$d\sigma\{|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2- \\ -\frac{1}{2s+1}[f(\theta)f(\pi-\theta)^*+f(\theta)^*f(\pi-\theta)]\}\,do. \quad (137.5)$$

Аналогичным образом получим при целом s

$$d\sigma=\{|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2+ \\ +\frac{1}{2s+1}[f(\theta)f(\pi-\theta)^*+f(\theta)^*f(\pi-\theta)]\}\,do. \quad (137.6)$$

В качестве примера выпишем формулы для столкновения двух электронов, взаимодействующих по закону Кулона ($U=e^2/r$). Подстановка выражения (135.9) в формулу (137.5) с $s=1/2$ дает (в обычных единицах) после простого вычисления

$$d\sigma=\left(\frac{e^2}{m_0v^2}\right)\left[\frac{1}{\sin^4(\theta/2)}+\frac{1}{\cos^4(\theta/2)}-\frac{1}{\sin^2(\theta/2)\cos^2(\theta/2)}\times\right. \\ \left.\times\cos\left(\frac{e^2}{\hbar v}\ln\operatorname{tg}^2\frac{\theta}{2}\right)\right]do \quad (137.7)$$

(мы ввели массу m_0 электрона вместо приведенной массы $m=m_0/2$). Эта формула заметно упрощается, если скорость настолько велика, что $e^2\ll v\hbar$ (заметим, что это есть как раз условие применимости к кулоновому полю теории возмущений). Тогда косинус в третьем члене можно заменить единицей и получается

$$d\sigma=\left(\frac{2e^2}{m_0v^2}\right)^2\frac{4-3\sin^2\theta}{\sin^4\theta}\,do. \quad (137.8)$$

Противоположный предельный случай, $e^2\gg v\hbar$, соответствует переходу к классической механике (см. конец § 127). В формуле (137.7) этот переход происходит весьма своеобразно. При $e^2\gg v\hbar$ косинус в третьем члене в квадратных скобках есть быстро осциллирующая функция. При каждом данном θ формула (137.7) дает для сечения рассеяния значение, вообще говоря, заметно отличающееся от резерфордовского. Однако уже при усреднении по небольшому интервалу значений θ осциллирующий член в (137.7) исчезает, и мы приходим к классической формуле.

Все написанные формулы относятся к системе координат, в которой центр инерции покоится. Переход к системе, в которой до столкновения одна из частиц покоилась, осуществляется,

согласно (123.2), просто путем замены θ на 2ϑ. Так, для столкновения электронов получим из (137.7)

$$d\sigma = \left(\frac{2e^2}{m_0 v^2}\right)^2 \left[\frac{1}{\sin^4\vartheta} + \frac{1}{\cos^4\vartheta} - \frac{1}{\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta} \times \right.$$
$$\left. \times \cos\left(\frac{e^2}{\hbar v}\ln \mathrm{tg}^2\,\vartheta\right)\right] \cos\vartheta\, do, \quad (137.9)$$

где do есть элемент телесного угла в новой системе координат (при замене θ на 2ϑ элемент телесного угла do надо заменить на $4\cos\vartheta\, do$, так как $\sin\theta\, d\theta\, d\varphi = 4\cos\vartheta\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$).

З а д а ч а

Определить сечение рассеяния двух одинаковых частиц со спином 1/2, имеющих заданные средние значения спина $\bar{\mathbf{s}}_1$ и $\bar{\mathbf{s}}_2$.

Р е ш е н и е. Зависимость сечения от поляризаций частиц должна выражаться членом, пропорциональным скаляру $\bar{\mathbf{s}}_1\bar{\mathbf{s}}_2$. Ищем $d\sigma$ в виде $a+b\bar{\mathbf{s}}_1\bar{\mathbf{s}}_2$. Для неполяризованных частиц ($\bar{\mathbf{s}}_1 = \bar{\mathbf{s}}_2 = 0$) второй член отсутствует и, согласно (137.4), $d\sigma = a = (d\sigma_s + 3d\sigma_a)/4$. Если же обе частицы полностью поляризованы в одном направлении ($\bar{\mathbf{s}}_1\bar{\mathbf{s}}_2 = 1/4$), то система заведомо находится в состоянии с $S = 1$; в этом случае, следовательно, $d\sigma = a + b/4 = d\sigma_a$. Определив из полученных двух равенств a и b, найдем

$$d\sigma = \frac{1}{4}(d\sigma_s + 3d\sigma_a) + (d\sigma_a - d\sigma_s)\bar{\mathbf{s}}_1\bar{\mathbf{s}}_2.$$

§ 138. Резонансное рассеяние заряженных частиц

При рассеянии заряженных ядерных частиц (например, протонов протонами), наряду с короткодействующими ядерными силами, имеется также и медленно убывающее кулоново взаимодействие. Теория резонансного рассеяния строится в этом случае тем же методом, который был изложен в § 133. Разница заключается лишь в том, что в качестве волновых функций в области вне радиуса действия ядерных сил ($r \gg a$) надо пользоваться вместо решения уравнения свободного движения (133.2) точным общим решением уравнения Шредингера в кулоновом поле. При этом скорость частиц по-прежнему предполагается малой лишь настолько, что $ka \ll 1$; соотношение же между $1/k$ и кулоновой единицей длины $a_c = \hbar^2/(mZ_1Z_2e^2)$ (m — приведенная масса сталкивающихся частиц) может быть произвольным [1]).

[1]) Излагаемая ниже теория была развита *Л. Д. Ландау* и *Я. А. Смородинским* (1944).

При движении с $l = 0$ в кулоновом поле отталкивания уравнение Шредингера для радиальной функции $\chi = rR_0$ есть

$$\chi'' + \Big(k^2 - \frac{2}{r}\Big)\chi = 0 \tag{138.1}$$

(мы пользуемся здесь кулоновыми единицами). В § 36 было найдено решение этого уравнения, подчиненное требованию конечности χ/r при $r = 0$. Это решение, которое мы обозначим здесь через F_0, имеет вид (см. (36.27), (36.28))

$$F_0 = Ae^{ikr}krF\Big(\frac{i}{k} + 1, 2, -2ikr\Big), \quad A^2 = \frac{2\pi/k}{e^{2\pi/k} - 1}. \tag{138.2}$$

Асимптотическое выражение этой функции на больших расстояниях есть

$$F_0 \approx \sin\Big[kr - \frac{1}{k}\ln(2kr) + \delta_0^{\text{кул}}\Big], \quad \delta_0^{\text{кул}} = \arg\Gamma\Big(1 + \frac{i}{k}\Big), \tag{138.3}$$

а первые члены разложения при малых r ($kr \ll 1$, $r \ll 1$)

$$F_0 = Akr(1 + r + \dots). \tag{138.4}$$

Теперь, однако, при изменившемся граничном условии поведение функции в нуле становится несущественным и нам нужно общее решение уравнения (138.1), представляющее собой линейную комбинацию двух его независимых интегралов.

Параметры вырожденной гипергеометрической функции в (138.2) таковы (целое значение параметра $\gamma = 2$), что мы имеем дело как раз со случаем, упомянутым в конце § d математических дополнений. В соответствии со сделанными там указаниями мы получим второй интеграл уравнения (138.1), заменив функцию F в (138.2) какой-либо другой линейной комбинацией двух членов, сумма которых дает, согласно (d.14), вырожденную гипергеометрическую функцию. Выбрав в качестве такой комбинации разность этих членов, получим второе независимое решение уравнения (138.1) (обозначим его как G_0) в виде[1])

$$G_0 = 2\,\mathrm{Im}\,\frac{Ae^{-ikr}kr}{\Gamma(1 + i/k)}(-2ikr)^{-1+i/k}G\Big(1 - \frac{i}{k}, -\frac{i}{k}, -2ikr\Big) \tag{138.5}$$

(функция же F_0 является вещественной частью стоящего здесь выражения). Его асимптотический вид на больших расстояниях

$$G_0 \approx \cos\Big(kr - \frac{1}{k}\ln 2kr + \delta_0^{\text{кул}}\Big), \tag{138.6}$$

[1]) Функции F_0 и G_0 (как и определенные аналогичным образом функции F_l и G_l с $l \neq 0$) называют соответственно *регулярной* и *нерегулярной кулоновыми функциями*.

а первые члены разложения при малых r

$$G_0 = \frac{1}{A}\{1 + 2r[\ln 2r + 2C - 1 + h(k)] + \dots\}, \tag{138.7}$$

где $C = 0{,}577\dots$ — постоянная Эйлера, а $h(k)$ обозначает функцию

$$h(k) = \operatorname{Re}\,\psi\Big(-\frac{i}{k}\Big) + \ln k \tag{138.8}$$

(где $\psi(z) = \Gamma'(z)/\Gamma(z)$ — логарифмическая производная Г-функции)[1].

Общий интеграл уравнения (138.1) напишем в виде суммы

$$\chi = \text{const}\cdot(F_0 \operatorname{ctg}\delta_0 + G_0), \tag{138.9}$$

где $\operatorname{ctg}\delta_0$ — постоянная. Обозначение этой постоянной выбрано так, что асимптотический вид этого решения будет

$$\chi \infty \sin\Big[kr - \frac{1}{k}\ln(2kr) + \delta_0^{\text{кул}} + \delta_0\Big]. \tag{138.10}$$

Таким образом, δ_0 есть дополнительный сдвиг фазы волновой функции, обусловленный короткодействующими силами. Мы должны связать его с постоянной, фигурирующей в граничном условии $(\chi'/\chi)|_{r\to 0} = \text{const}$, заменяющем собой рассмотрение волновой функции в области действия ядерных сил. Однако, ввиду расходимости (как $\ln r$) логарифмической производной χ'/χ при $r \to 0$, это условие должно быть отнесено теперь не к нулю, а к некоторому сколь угодно малому, но все же конечному значению $r = \rho$. Вычисляя (с помощью формул (138.4) и (138.7)) производную $\chi'(\rho)/\chi(\rho)$ и приравнивая ее постоянной, получим граничное условие в виде

$$kA^2 \operatorname{ctg}\delta_0 + 2[\ln 2\rho + 2C + h(k)] = \text{const}\,.$$

Выражение в левой части равенства содержит не зависящие от k постоянные $2\ln 2\rho + 4C$; включим их в const, обозначив ее после этого через $-\varkappa$. В результате получим окончательное выражение для $\operatorname{ctg}\delta_0$, которое мы выпишем здесь в обычных единицах:

$$\operatorname{ctg}\delta_0 = -\frac{1}{\pi}(e^{2\pi/ka_c} - 1)\Big[h(ka_c) + \frac{\varkappa a_c}{2}\Big]. \tag{138.11}$$

[1]) Разложение (138.7) получается из (138.5) с помощью разложения (d.17). При этом использовано известное соотношение

$$\psi(1+z) = \psi(z) + \frac{1}{z}$$

(которое легко получить из $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$) и значения $\psi(1) = -C$, $\psi(2) = -C + 1$.

В пределе $1/a_c \to 0$, т. е. при переходе к незаряженным частицам, формула (138.11) переходит в соотношение $\operatorname{ctg}\delta_0 = -\varkappa/k$, совпадающее с (133.6). На рис. 49 дан график функции $h(x)$ [1]).

Таким образом, при наличии кулонова взаимодействия «постоянной» оказывается следующая величина:

$$\frac{2\pi \operatorname{ctg}\delta_0}{a(e^{2\pi/ka_c}-1)} + \frac{2}{a_c}h(ka_c) = -\varkappa. \quad (138.12)$$

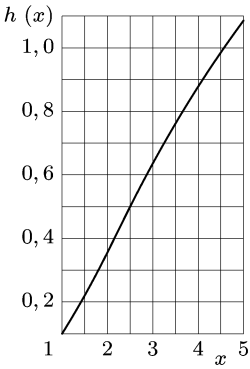


Рис. 49

Мы поставили слово «постоянная» в кавычки, поскольку $\varkappa$ представляет собой в действительности первый член разложения по степени малой величины ka некоторой функции, зависящей от свойств короткодействующих сил. Резонансу при малых энергиях соответствует, как было указано в § 133, случай аномально малого значения постоянной $\varkappa$. Ввиду этого для улучшения точности следует учесть также и следующий ($\sim k^2$) член разложения, содержащий коэффициент «нормального» порядка величины, т. е. надо заменить в (138.12) $-\varkappa$ на [2])

$$-\varkappa_0 + \frac{1}{2}r_0k^2.$$

Наличие резонанса может быть связано, как было указано в § 133, с существованием как истинного, так и виртуального

[1]) Для вычисления функции $h(k)$ можно пользоваться формулой

$$h(k) = k^{-2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n(n^2+k^{-2})} - C + \ln k,$$

которую легко получить с помощью формулы

$$\psi(z) = -C - \frac{1}{z} + z\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n(n+z)}$$

(см. *Э. Уиттекер и Дж. Ватсон.* Курс современного анализа. Т. II, § 12.16. – М.: Физматгиз, 1963). Предельные выражения функции $h(k)$:

$$h(k) \approx \frac{k^2}{12} \text{ при } k \ll 1, \quad h(k) = -C + \ln k + \frac{1,2}{k^2} \text{ при } k \gg 1$$

(последняя формула дает правильные, с погрешностью $< 4\%$, значения $h(k)$ уже при $k > 2{,}5$).

[2]) Укажем значения постоянных $\alpha = 1/\varkappa_0$ и r_0 для рассеяния протона на протоне: $\alpha = -7{,}8 \cdot 10^{-13}$, $r_0 = 2{,}8 \cdot 10^{-13}$ см (кулонова единица длины $2\hbar^2/m_pe^2 = 57{,}6 \cdot 10^{-13}$ см). Эти значения относятся к паре протонов с антипараллельными спинами (при параллельных спинах система двух протонов, в силу принципа Паули, вообще не может находиться в s-состоянии).

дискретного связанного состояния системы. Можно показать[1]), что критерием истинности или виртуальности уровня по-прежнему является знак постоянной $\varkappa$.

Полные фазовые сдвиги волновых функций, согласно (138.10), равны суммам $\delta_l^{\text{кул}} + \delta_l$. Поэтому сечение рассеяния

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)[\exp(2i\delta_l^{\text{кул}} + 2i\delta_l) - 1]P_l(\cos\theta). \quad (138.13)$$

Разность в квадратных скобках представим в виде

$$\exp(2i\delta_l^{\text{кул}} + 2i\delta_i) - 1 = [\exp(2i\delta_l^{\text{кул}}) - 1] + \\ + [\exp(2i\delta_l^{\text{кул}})(e^{2i\delta_l} - 1)]. \quad (138.14)$$

Кулоновы фазы $\delta_l^{\text{кул}}$ вносят одинаковый по порядку величины вклад в амплитуду рассеяния при всех l. Фазы же δ_l, связанные с короткодействующими силами, при $l \neq 0$ малы (при малых энергиях). Поэтому при подстановке (138.14) в (138.13) первую скобку оставляем во всех членах суммы; эти члены суммируются в кулонову амплитуду рассеяния (135.9)

$$f_{\text{кул}}(\theta) = -\frac{1}{2a_c k^2 \sin^2(\theta/2)}\exp\Big(-\frac{2i}{ka_c}\ln\sin\frac{\theta}{2} + 2i\delta_0^{\text{кул}}\Big). \quad (138.15)$$

Вторую же скобку в (138.14) сохраняем только в члене с $l = 0$. Таким образом, полная амплитуда рассеяния представится в виде

$$f(\theta) = f_{\text{кул}}(\theta) + \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_0} - 1)\exp(2i\delta_0^{\text{кул}}). \quad (138.16)$$

Второй член в этом выражении можно назвать амплитудой ядерного рассеяния. Следует, однако, подчеркнуть, что такое разделение условно: ввиду определения δ_0, согласно (138.11), наличие кулонова взаимодействия существенно сказывается и на этом члене, который оказывается совершенно отличным от того, что было бы при тех же короткодействующих силах для незаряженных частиц. В частности, при $ka_c \to 0$ фаза δ_0, а с нею и весь второй член в (138.16) стремятся экспоненциально (как $\exp(-2\pi/ka_c)$) к нулю, т. е. ядерное рассеяние полностью маскируется кулоновым отталкиванием.

[1]) См. *Л. Д. Ландау, Я. А. Смородинский*// ЖЭТФ. 1944. Т. 14. С. 269.

В сечении рассеяния обе части амплитуды интерферируют друг с другом:

$$\frac{d\sigma}{do} = |f(\theta)|^2 = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2mv^2}\right)^2 \Big[\frac{1}{\sin^4(\theta/2)} - \\ - \frac{4ka}{\sin^2(\theta/2)} \sin\delta_0 \cos\Big(\frac{2}{ka_c} \ln\sin\frac{\theta}{2} + \delta_0\Big) + 4(ka_c)^2 \sin\delta_0^2\Big]. \quad (138.17)$$

Здесь предполагается, что сталкивающиеся частицы различны; для одинаковых частиц амплитуда рассеяния должна была бы быть перед возведением в квадрат предварительно симметризована (ср. § 137).

§ 139. Упругие столкновения быстрых электронов с атомами

Упругие столкновения быстрых электронов с атомами могут быть рассмотрены с помощью борновского приближения, если скорость падающего электрона велика по сравнению со скоростями атомных электронов.

Ввиду большой разницы в массах между электроном и атомом последний можно считать при столкновении неподвижным, и система координат, в которой неподвижен центр инерции, совпадает с системой, в которой неподвижен атом. Тогда $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ в формуле (126.7) обозначают импульсы электрона до и после столкновения, m — масса электрона, а угол θ совпадает с углом ϑ отклонения электрона. Потенциальная же энергия $U(r)$ в формуле (126.7) требует должного определения.

В § 126 мы вычисляли матричный элемент $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ энергии взаимодействия по отношению к волновым функциям свободной частицы до и после столкновения. При столкновении с атомом необходимо учитывать также и волновые функции, описывающие внутреннее состояние атома. При упругом рассеянии состояние атома не меняется. Поэтому $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ должно быть определено как матричный элемент по отношению к волновым функциям $\psi_{\mathbf{p}}$ и $\psi_{\mathbf{p}'}$ электрона, диагональный по отношению к волновой функции атома. Другими словами, U в формуле (126.7) надо понимать как потенциальную энергию взаимодействия электрона с атомом, усредненную по волновой функции последнего. Она равна $e\varphi(r)$, где $\varphi(r)$ — потенциал поля, создаваемый в точке r средним распределением зарядов в атоме.

Обозначив плотность распределения зарядов в атоме через $\rho(r)$, имеем для потенциала φ уравнение Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho(r).$$

Искомый матричный элемент $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ есть в основном компонента Фурье от U (т. е. от φ), соответствующая волновому вектору $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Применив уравнение Пуассона к каждой из компонент Фурье в отдельности, имеем

$$\Delta(\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}}) = -q^2 \varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} - 4\pi\rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}},$$

откуда $\varphi_{\mathbf{q}} = 4\pi\rho_{\mathbf{q}}/q^2$, т. е.

$$\int \varphi e^{-i\mathbf{qr}} dV = \frac{4\pi}{q^2} \int \rho e^{-i\mathbf{qr}} dV. \tag{139.1}$$

Плотность зарядов $\rho(\mathbf{r})$ составляется из электронных зарядов и заряда ядра:

$$\rho = -en(r) + Ze\delta(\mathbf{r}),$$

где $en(r)$ — плотность электронного заряда в атоме. Умножив на $e^{-i\mathbf{qr}}$ и интегрируя, имеем

$$\int \rho e^{-i\mathbf{qr}} dV = -e \int n e^{-i\mathbf{qr}} dV + Ze.$$

Таким образом, получаем для интересующего нас интеграла выражение

$$\int U e^{-i\mathbf{qr}} dV = \frac{4\pi e^2}{q^2} [Z - F(q)], \tag{139.2}$$

где величина $F(q)$ определяется формулой

$$F(q) = \int n e^{-i\mathbf{qr}} dV \tag{139.3}$$

и называется *атомным формфактором*. Он является функцией угла рассеяния, а также скорости падающего электрона.

Наконец, подставив (139.2) в (126.7), получим окончательно следующее выражение для сечения упругого рассеяния быстрых электронов атомом [1]:

$$d\sigma = \frac{4m^2e^4}{\hbar^4 q^4} [Z - F(q)]^2 do, \quad q = \frac{2mv}{\hbar} \sin\frac{\vartheta}{2}. \tag{139.4}$$

Рассмотрим предельный случай $qa_0 \ll 1$, где a_0 — порядок величины размеров атома. Малым q соответствуют малые углы

[1] Мы пренебрегаем обменными эффектами между рассеиваемым быстрым электроном и атомными электронами, т. е. не производим симметризации волновой функции системы. Законность этого пренебрежения заранее очевидна: интерференция между быстро осциллирующей волновой функцией свободной частицы и волновой функцией атомных электронов в «обменном интеграле» приведет к тому, что связанный с ним вклад в амплитуду рассеяния окажется малым.

рассеяния: $\vartheta \ll v_0/v$, где $v_0 \sim \hbar/ma_0$ — порядок величины скоростей атомных электронов.

Разложим $F(q)$ в ряд по степеням q. Член нулевого порядка равен $\int n\,dV$, т. е. полному числу Z электронов в атоме. Член первого порядка пропорционален $\int \mathbf{r}n(r)\,dV$, т. е. среднему значению дипольного момента атома; это значение обращается тождественно в нуль (см. § 75). Поэтому надо произвести разложение до члена второго порядка, что дает

$$Z - F(q) = \frac{q^2}{6}\int nr^2 dV;$$

подставив в (139.4), получим

$$d\sigma = \left|\frac{me^2}{3\hbar^2}\int nr^2 dV\right|^2 do. \tag{139.5}$$

Таким образом, в области малых углов сечение оказывается независящим от угла рассеяния и определяется средним квадратом расстояния атомных электронов от ядра.

В обратном предельном случае больших q ($qa_0 \gg 1$, $\vartheta \gg v_0/v$) множитель $e^{-i\mathbf{qr}}$ в подынтегральном выражении в (139.3) есть быстро осциллирующая функция, и потому весь интеграл близок к нулю. Можно, следовательно, пренебречь $F(q)$ по сравнению с Z; тогда остается

$$d\sigma = \left(\frac{Ze^2}{2mv^2}\right)^2 \frac{do}{\sin^4(\vartheta/2)}, \tag{139.6}$$

т. е. резерфордовское сечение рассеяния на ядре атома.

Вычислим также транспортное сечение

$$\sigma_{\text{tr}} = \int (1 - \cos\vartheta)\,d\sigma. \tag{139.7}$$

В области углов $\vartheta \ll v_0/v$ имеем, согласно (139.5),

$$d\sigma = \text{const}\cdot\sin\vartheta\,d\vartheta \approx \text{const}\cdot\vartheta\,d\vartheta,$$

где const не зависит от ϑ. Поэтому в этой области подынтегральное выражение в рассматриваемом интеграле пропорционально $\vartheta^3 d\vartheta$, так что на нижнем пределе интеграл быстро сходится. В области же $1 \gg \vartheta \gg v_0/v$ имеем

$$d\sigma \approx \text{const}\cdot(d\vartheta/\vartheta^3),$$

подынтегральное выражение пропорционально $d\vartheta/\vartheta$, т. е. интеграл (139.7) расходится логарифмически.

Отсюда видно, что основную роль в интеграле играет именно эта область углов и можно ограничиться интегрированием только по ней. Нижний предел интегрирования должен быть взят порядка v_0/v; напишем его в виде $e^2/(\gamma\hbar v)$, где γ — безразмерная постоянная. В результате получим следующую формулу:

$$\sigma_{\text{tr}} = 4\pi\left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2 \ln\frac{\gamma\hbar v}{e^2}. \tag{139.8}$$

Точное вычисление постоянной γ требует рассмотрения рассеяния на углы $\vartheta > v_0/v$ и не может быть произведено в общем виде; σ_{tr} слабо зависит от значения этой постоянной, поскольку она входит под знаком логарифма, умноженная на большую величину $\hbar v/e^2$.

Для численного определения формфактора тяжелых атомов можно пользоваться распределением Томаса–Ферми плотности $n(r)$. Мы видели, что в модели Томаса–Ферми $n(r)$ имеет вид

$$n(r) = Z^2 f(rZ^{1/3}/b)$$

(все величины в этой и следующих формулах измеряются в атомных единицах). Легко видеть, что интеграл (139.3), вычисленный с такой функцией $n(r)$, будет содержать q лишь в определенной комбинации с Z:

$$F(q) = Z\varphi(bqZ^{-1/3}). \tag{139.9}$$

В табл. 11 приведены значения универсальной для всех атомов функции $\varphi(x)$ [1]).

Таблица 11

Атомный фактор по Томасу–Ферми

x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$
0	1,000	1,08	0,422	2,17	0,224
0,15	0,922	1,24	0,378	2,32	0,205
0,31	0,796	1,39	0,342	2,48	0,189
0,46	0,684	1,55	0,309	2,64	0,175
0,62	0,589	1,70	0,284	2,79	0,167
0,77	0,522	1,86	0,264	2,94	0,156
0,93	0,469	2,02	0,240		

С атомным формфактором (139.9) сечение (139.4) будет иметь вид

$$d\sigma = \frac{4Z^2}{q^4}[1-\varphi(bqZ^{-1/3})]^2 do = Z^{2/3}\Phi\left(Z^{-1/3}v\sin\frac{\vartheta}{2}\right)do, \tag{139.10}$$

[1]) Надо иметь в виду, что при малых q эта формула неприменима, в соответствии с тем, что интеграл от nr^2 фактически не может быть вычислен по методу Томаса–Ферми (см. примеч. на с. 563). Следует также помнить, что модель Томаса–Ферми не отражает индивидуальных свойств атомов, нарушающих их систематическое изменение с атомным номером.

где $\Phi(x)$ — новая универсальная функция. Интегрированием можно получить полное сечение. В интеграле основную роль играет область малых ϑ. Поэтому можно написать

$$d\sigma \approx Z^{2/3}\Phi(Z^{-1/3}v\vartheta/2)\cdot 2\pi\vartheta\, d\vartheta,$$

а интегрирование по $d\vartheta$ распространить до бесконечности:

$$\sigma = 2\pi Z^{2/3}\int\limits_0^\infty \Phi\Big(Z^{-1/3}\frac{v\vartheta}{2}\Big)\vartheta\, d\vartheta = \frac{8\pi}{v^2}Z^{4/3}\int\limits_0^\infty x\Phi(x)\, dx.$$

Таким образом, σ имеет вид

$$\sigma = \text{const}\cdot\frac{Z^{4/3}}{v^2}. \tag{139.11}$$

Аналогичным образом легко убедиться в том, что постоянная γ в формуле (139.8) будет пропорциональна $Z^{-1/3}$.

З а д а ч а

Вычислить сечение упругого рассеяния быстрых электронов атомом водорода в основном состоянии.

Р е ш е н и е. Волновая функция нормального состояния атома водорода есть $\psi = e^{-r}/\sqrt{\pi}$ (в атомных единицах), так что $n = e^{-2r}/\pi$. Интегрирование в (139.3) по углам производится как при выводе формулы (126.12) и дает

$$F = \frac{4\pi}{q}\int\limits_0^\infty n(r)\sin qr\, dr = \Big(1+\frac{q^2}{4}\Big)^{-2}.$$

Подставив в (139.4), получим

$$d\sigma = \frac{4(8+q^2)^2}{(4+q^2)^4}\, do,$$

где $q = 2v\sin(\vartheta/2)$. Для вычисления полного сечения пишем

$$do = 2\pi\sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{2\pi}{v^2}q\, dq$$

и интегрируем по dq от 0 до $2v$; поскольку, однако, v предполагается большим, а интеграл сходится, верхний предел можно заменить бесконечностью. В результате получим

$$\sigma = \frac{7\pi}{3v^2}.$$

Транспортное сечение вычисляется как интеграл

$$\sigma_{\text{tr}} = \frac{1}{2v^2}\int q^2 d\sigma.$$

Заменив переменную интегрирования, согласно $4+q^2 = u$, и заменив везде, кроме члена du/u, верхний предел бесконечностью, получим

$$\sigma_{\text{tr}} = \frac{4\pi}{v^2}\Big(\ln v + \frac{1}{12}\Big)$$

в соответствии с (139.8).

§ 140. Рассеяние при спин-орбитальном взаимодействии

До сих пор мы рассматривали лишь столкновения частиц, взаимодействие которых не зависит от их спинов. В этих условиях спины либо вообще не влияют на процесс рассеяния, либо оказывают косвенное влияние, связанное с обменными эффектами (§ 137).

Обратимся теперь к обобщению развитой в § 123 общей теории рассеяния на случай, когда взаимодействие частиц существенно зависит от их спинов, как это имеет место при столкновениях ядерных частиц.

Рассмотрим подробно наиболее простой случай, когда одна из сталкивающихся частиц (для определенности будем считать, что это — частица падающего пучка) имеет спин $1/2$, а другая (частица-мишень) — спин 0.

При заданном (полуцелом) полном моменте системы j орбитальный момент может иметь лишь два значения $l = j \pm 1/2$, которым соответствуют состояния различной четности. Поэтому из сохранения j и четности в этом случае следует также и сохранение абсолютной величины орбитального момента.

Оператор $\widehat{f}$ (см. § 125) действует теперь не только на орбитальные, но и на спиновые переменные волновой функции системы. Он должен быть коммутативен с оператором сохраняющейся величины $\mathbf{l}^2$. Наиболее общий вид такого оператора

$$\widehat{f} = \widehat{a} + \widehat{b}\widehat{\mathbf{l}}\widehat{\mathbf{s}}, \tag{140.1}$$

где $\widehat{a}$, $\widehat{b}$ — орбитальные операторы, зависящие только от $\mathbf{l}^2$.

S-матрица, а с нею и матрица оператора $\widehat{f}$ диагональны по отношению к волновым функциям состояний с определенными значениями сохраняющихся величин l и j (и проекции m полного момента), причем диагональные элементы выражаются через фазы δ волновых функций формулой (123.15). При заданных l и полном моменте $j = l + 1/2$ и $j = l - 1/2$ собственные значения $\mathbf{ls}$ равны соответственно $l/2$ и $-(l+1)/2$ (см. (118.5)). Поэтому для определения диагональных матричных элементов операторов $\widehat{a}$ и $\widehat{b}$ (обозначим их символами a_l и b_l) имеем соотношения

$$a_l + \frac{l}{2}b_l = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l^+} - 1), \quad a_l - \frac{l+1}{2}b_l = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l^-} - 1), \tag{140.2}$$

где фазы δ_l^+ и δ_l^- соответствуют состояниям $j = l + 1/2$ и $j = l - 1/2$.

Нас интересуют, однако, не сами по себе диагональные элементы оператора $\widehat{f}$ по отношению к состояниям с заданными l

и j, а амплитуда рассеяния как функция направлений падающей и рассеянной волн. Эта амплитуда будет все еще оператором, но уже только по отношению к спиновым переменным — оператором, недиагональным по проекции спина σ. Ниже в этом параграфе мы будем обозначать буквой $\widehat{f}$ именно такой оператор.

Для его нахождения надо воздействовать оператором (140.1) на функцию (125.17), соответствующую падающей (вдоль оси z) плоской волне. Таким образом,

$$\widehat{f} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(a_1 + b_l\widehat{\mathbf{l}}\widehat{\mathbf{s}})P_l(\cos\theta). \tag{140.3}$$

Здесь надо еще вычислить результат воздействия оператора $\widehat{\mathbf{l}}\widehat{\mathbf{s}}$ на функцию $P_l(\cos\theta)$. Это можно сделать, написав

$$\widehat{\mathbf{l}}\widehat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}(\widehat{l}_+\widehat{s}_- + \widehat{l}_-\widehat{s}_+) + \widehat{l}_z\widehat{s}_z$$

(см. (29.11)) и воспользовавшись формулами (27.12) для матричных элементов операторов $\widehat{l}_\pm$; еще проще воспользоваться непосредственно операторными выражениями (26.14), (26.15). Простое вычисление дает

$$\widehat{\mathbf{l}}\widehat{\mathbf{s}}P_l(\cos\theta) = i\mathbf{v}\widehat{\mathbf{s}}P_l^1(\cos\theta),$$

где P_l^1 — присоединенный полином Лежандра, а $\mathbf{v}$ — единичный вектор в направлении $[\mathbf{nn}']$, перпендикулярном к плоскости рассеяния ($\mathbf{n}$ — направление падения вдоль оси z, $\mathbf{n}'$ — направление рассеяния, определяемое сферическими углами θ, φ).

Определив a_l, b_l из (140.2) и подставив в (140.3), получим теперь окончательно

$$\widehat{f} = A + 2B\mathbf{v}\widehat{\mathbf{s}}, \tag{140.4}$$

$$A = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}[(l+1)(e^{2i\delta_l^+}-1) + l(e^{2i\delta_l^-}-1)]P_l(\cos\theta),$$
$$B = \frac{1}{2k}\sum_{l=1}^{\infty}(e^{2i\delta_l^+} - e^{2i\delta_l^-})P_l^1(\cos\theta). \tag{140.5}$$

Матричные элементы этого оператора дают амплитуду рассеяния с определенными значениями проекции спина в начальном (σ) и конечном (σ') состояниях. Рассмотрим сечение, просуммированное по всем возможным значениям σ' и усредненное по вероятностям различных значений σ в начальном состоянии (в

падающем пучке частиц). Такое сечение вычисляется как

$$d\sigma = \overline{(f^+ f)_{\sigma\sigma}}\, do; \tag{140.6}$$

взятием диагональных матричных элементов от произведения $\widehat{f}^+\widehat{f}$ достигается суммирование по конечным состояниям, а черта означает усреднение по начальному состоянию [1]). Если в начальном состоянии все направления спина равновероятны, то это усреднение сводится к взятию следа матрицы (деленного на число возможных значений проекции спина σ)

$$d\sigma = \frac{1}{2}\,\mathrm{Sp}(f^+ f)\, do. \tag{140.7}$$

При подстановке (140.4) в (140.6) среднее значение квадрата $(\mathbf{vs})^2$ вычисляется как $\mathbf{v}^2\mathbf{s}^2/3 = s(s+1)/3 = 1/4$. В результате получим

$$\frac{d\sigma}{do} = |A|^2 + |B|^2 + 2\,\mathrm{Re}\,(AB^*)\mathbf{vP}, \tag{140.8}$$

где $\mathbf{P} = 2\overline{\mathbf{s}}$ — начальная поляризация пучка, определенная как отношение среднего спина в начальном состоянии к его наибольшему возможному значению (1/2). Напомним, что в случае спина 1/2 вектор $\overline{\mathbf{s}}$ полностью характеризует спиновое состояние (§ 59).

Обратим внимание на то, что поляризация падающего пучка приводит к азимутальной асимметрии рассеяния: благодаря множителю $\mathbf{vP}$ в последнем члене сечение (140.8) зависит не только от полярного угла θ, но и от азимута φ вектора $\mathbf{n}'$ по отношению к $\mathbf{n}$ (если только поляризация не перпендикулярна к $\mathbf{v}$, так что $\mathbf{vP} \neq 0$).

Поляризация рассеянных частиц может быть вычислена по формуле

$$\mathbf{P}' = \frac{2\overline{(f^+\mathbf{s}f)_{\sigma\sigma}}}{\overline{(f^+f)_{\sigma\sigma}}}. \tag{140.9}$$

Так, если начальное состояние не поляризовано ($\mathbf{P} = 0$), то простое вычисление дает

$$\mathbf{P}' = \frac{2\,\mathrm{Re}\,(AB^*)}{|A|^2 + |B|^2}\mathbf{v}. \tag{140.10}$$

[1]) Если квадрат модуля $|f_{0n}|^2$ матричного элемента какого-либо оператора для перехода $0 \to n$ суммируется по конечным состояниям n, то получается

$$\sum_n |f_{0n}|^2 = \sum_n f_{0n}(f_{0n})^* = \sum_n f_{0n}(f^+)_{n0} = (ff^+)_{00}.$$

Во избежание недоразумений подчеркнем, что знак сопряжения $^+$ в (140.6) и везде ниже относится к $\widehat{f}$ как спиновому оператору и, в частности, не подразумевает транспонирования $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$.

Таким образом, рассеяние приводит, вообще говоря, к появлению поляризации, перпендикулярной к плоскости рассеяния. Отметим, однако, что этот эффект отсутствует в борновском приближении: если все фазы δ малы, то в первом приближении по ним коэффициент A — вещественный, а B — чисто мнимый, так что $\mathrm{Re}\,(A B^*) = 0$.

Тот факт, что поляризация $\mathbf{P}'$ (140.10) направлена вдоль $\mathbf{v}$, заранее очевиден: $\mathbf{P}'$ есть аксиальный вектор, а $\mathbf{v}$ — единственный аксиальный вектор, который может быть составлен из имеющихся в нашем распоряжении полярных векторов $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$. Очевидно поэтому, что этим свойством будет обладать также и поляризация, возникающая при рассеянии неполяризованного пучка частиц со спином $1/2$ на неполяризованной мишени из ядер с любым (а не только нулевым) спином [1]).

В формулировке теоремы взаимности для рассеяния при наличии спинов следует учесть, что обращение времени меняет знаки не только импульсов, но и моментов. Поэтому симметрия рассеяния по отношению к обращению времени должна выражаться в этом случае равенством амплитуд процессов, отличающихся друг от друга не только перестановкой начального и конечного состояний и изменением направлений движения на обратные, но также и изменением знаков проекций спинов частиц в обоих состояниях. При этом, однако, знаки этих амплитуд могут оказаться различными в связи с тем, что обращение по времени вносит, согласно (60.3), в спиновую волновую функцию множитель $(-1)^{s-\sigma}$. Это обстоятельство приводит к тому, что теорема взаимности должна формулироваться следующим образом [2]):

$$f(\sigma_1, \sigma_2, \mathbf{n}; \sigma_1', \sigma_2', \mathbf{n}') = \\ = (-1)^{\sum(s-\sigma)} f(-\sigma_1', -\sigma_2', -\mathbf{n}'; -\sigma_1, -\sigma_2, -\mathbf{n}). \quad (140.11)$$

Здесь $f(\sigma_1, \sigma_2, \mathbf{n}; \sigma_1', \sigma_2', \mathbf{n}')$ — амплитуда рассеяния с изменением проекций спинов сталкивающихся частиц от значений σ_1, σ_1 к значениям σ_1', σ_2'; сумма в показателе степени берется по обеим частицам до и после рассеяния.

[1]) Мы имеем здесь в виду мишень из ядер с полностью беспорядочно распределенными направлениями спинов. Напомним, что при $s > 1/2$ среднее значение вектора спина не определяет полностью спиновое состояние и его равенство нулю не означает еще полного отсутствия упорядочения спинов.

[2]) Вывод этого соотношения аналогичен выводу формулы (125.12). При этом в амплитуды сходящихся и расходящихся волн в волновой функции должны быть введены спиновые множители и вместо (125.10) получается условие $\widehat{K}^{-1}\widetilde{\widehat{S}}\widehat{K} = \widehat{S}$, где $\widehat{K}$ — оператор, не только производящий инверсию, но и преобразующий спиновое состояние согласно (60.3).

В борновском приближении рассеяние обладает дополнительной симметрией — оказываются одинаковыми вероятности процессов, отличающихся друг от друга перестановкой начального и конечного состояний, без изменения знаков импульсов и проекций спинов частиц, как при обращении времени (см. § 126). Комбинируя это свойство с теоремой взаимности, найдем, что рассеяние симметрично по отношению к изменению знаков всех импульсов и проекций спинов, без их перестановки. Отсюда следует, что в борновском приближении невозможно возникновение поляризации при рассеянии любого неполяризованного пучка на неполяризованной мишени. Действительно, при указанном преобразовании вектор поляризации $\mathbf{P}$ меняет знак, а единственный вектор $[\mathbf{k}\mathbf{k}']$, вдоль которого может быть направлен $\mathbf{P}$, остается неизменным. Таким образом, свойство, отмеченное выше для рассеяния частиц со спином $1/2$ на частицах со спином 0, имеет в действительности общий характер.

В случае произвольных спинов сталкивающихся частиц общие формулы для угловых распределений весьма громоздки, и мы не станем останавливаться здесь на их выводе. Подсчитаем лишь число параметров, которыми должны определяться эти распределения.

Рассмотренный выше случай столкновения частиц со спинами $1/2$ и 0 характерен, в частности, тем, что заданным значениям j и четности соответствует всего одно состояние системы двух частиц (отвлекаясь от несущественной ориентации полного момента в пространстве). От каждого такого состояния в амплитуду рассеяния входит один вещественный параметр (фаза δ). В случае же других спинов существует, вообще говоря, по нескольку различных состояний с одинаковыми полным моментом J и четностью; эти состояния различаются значениями полного спина частиц S и орбитального момента их относительного движения l. Пусть число таких состояний будет n. Легко видеть, что от каждой такой группы состояний в амплитуду рассеяния входит $n(n+1)/2$ независимых вещественных параметров.

Действительно, по отношению к этим состояниям S-матрица представляет собой унитарную симметричную (в силу теоремы взаимности) матрицу с $n \cdot n$ комплексными элементами. Подсчет числа независимых величин в этой матрице удобно произвести, заметив, что если представить оператор $\widehat{S}$ в виде $\widehat{S} = \exp(i\widehat{R})$, то условие унитарности выполняется автоматически, когда $\widehat{R}$ — произвольный эрмитов оператор (см. (12.13)). Если матрица $\widehat{S}$ симметрична, то симметрична и матрица $\widehat{R}$ и, будучи эрмито-

вой, она вещественна. Вещественная же симметричная матрица имеет $n(n+1)/2$ независимых компонент.

Для примера укажем, что для двух частиц со спинами $1/2$ число $n = 2$. Действительно, при заданном J имеется всего четыре состояния: два состояния с $l = J$ и полным спином $S = 0$ или 1 и два состояния с $l = J \pm 1$, $S = 1$. Очевидно, что два из них четны (l четно) и два — нечетны (нечетные l).

Общий вид амплитуды рассеяния частиц со спином $1/2$, как оператора по спиновым переменным обеих частиц, легко написать, исходя из необходимых условий инвариантности: это должен быть скаляр, инвариантный по отношению к обращению времени. Для составления этого выражения в нашем распоряжении имеются два аксиальных вектора спинов частиц $\mathbf{s}_1$ и $\mathbf{s}_2$ и два обычных (полярных) вектора $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$. При этом каждый из операторов $\widehat{\mathbf{s}}_1$ и $\widehat{\mathbf{s}}_2$ должен входить в амплитуду линейно, поскольку всякая вообще функция оператора спина $1/2$ сводится к линейной. Наиболее общий вид оператора, удовлетворяющего этим условиям, можно представить в виде

$$\widehat{f} = A + B(\widehat{\mathbf{s}}_1\boldsymbol{\lambda})(\widehat{\mathbf{s}}_2\boldsymbol{\lambda}) + C(\widehat{\mathbf{s}}_1\boldsymbol{\mu})(\widehat{\mathbf{s}}_2\boldsymbol{\mu}) + D(\widehat{\mathbf{s}}_1\boldsymbol{\nu})(\widehat{\mathbf{s}}_2\boldsymbol{\nu}) + \\ + E(\widehat{\mathbf{s}}_1 + \widehat{\mathbf{s}}_2, \boldsymbol{\nu}) + F(\widehat{\mathbf{s}}_1 - \widehat{\mathbf{s}}_2, \boldsymbol{\nu}). \quad (140.12)$$

Коэффициенты A, B,... — скалярные величины, которые могут зависеть только от скаляра $\mathbf{nn}'$, т. е. от угла рассеяния θ (и от энергии); $\boldsymbol{\lambda}$, $\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\nu}$ — три взаимно перпендикулярных единичных вектора, направленных соответственно вдоль $\mathbf{n} + \mathbf{n}'$, $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$ и $[\mathbf{nn}']$. Операции обращения времени соответствует замена

$$\mathbf{s}_1 \to -\mathbf{s}_1, \quad \mathbf{s}_2 \to -\mathbf{s}_2, \quad \mathbf{n} \to -\mathbf{n}', \quad \mathbf{n}' \to -\mathbf{n}.$$

При этом

$$\boldsymbol{\lambda} \to -\boldsymbol{\lambda}, \quad \boldsymbol{\mu} \to \boldsymbol{\mu}, \quad \boldsymbol{\nu} \to -\boldsymbol{\nu}$$

и инвариантность оператора (140.12) очевидна.

В случае взаимного рассеяния нуклонов (протонов и нейтронов) последний член в (140.12) отсутствует. Это следует уже хотя бы из того, что действующие между нуклонами ядерные силы сохраняют абсолютную величину полного спина системы S, оператор же $\widehat{\mathbf{s}}_1 - \widehat{\mathbf{s}}_2$ не коммутирует с оператором $\widehat{\mathbf{S}}^2$ (остальные члены в операторе (140.12) выражаются, согласно (117.4), через оператор полного спина $\widehat{\mathbf{S}}$ и потому коммутируют с $\widehat{\mathbf{S}}^2$). При рассеянии одинаковых нуклонов (pp или nn) коэффициенты A, B,... как функции угла рассеяния удовлетворяют также определенным соотношениям симметрии, являющимся следствием тождественности обеих частиц (см. задачу 2).

З а д а ч и

1. Для рассеяния частиц со спином 1/2 на частицах со спином 0 определить поляризацию после рассеяния, если до рассеяния она тоже была отлична от нуля.

Р е ш е н и е. Вычисление по формуле (140.9) удобно производить в компонентах, выбрав ось z вдоль направления $\mathbf{v}$. В результате получим

$$\mathbf{P}' = \frac{(|A|^2 - |B|^2)\mathbf{P} + 2|B|^2\mathbf{v}(\mathbf{v}\mathbf{P}) + 2\,\mathrm{Im}\,(AB^*)[\mathbf{v}\mathbf{P}] + 2\mathbf{v}\,\mathrm{Re}\,(AB^*)}{|A|^2 + |B|^2 + 2\,\mathrm{Re}\,(AB^*)\mathbf{v}\mathbf{P}}.$$

2. Найти условия симметрии, которым удовлетворяют как функции угла θ коэффициенты в амплитуде рассеяния двух одинаковых нуклонов (*R. Oehme*, 1955).

Р е ш е н и е. Перегруппируем члены в (140.12) таким образом, чтобы каждый из них был отличен от нуля лишь для синглетных ($S = 0$) или триплетных ($S = 1$) состояний системы нуклонов:

$$\widehat{f} = (\widehat{\mathbf{s}}_1\widehat{\mathbf{s}}_2 - 1/4) + b(\widehat{\mathbf{s}}_1\widehat{\mathbf{s}}_2 + 3/4) + c[1/4 + (\widehat{\mathbf{s}}_1\mathbf{v})(\widehat{\mathbf{s}}_2\mathbf{v})] + \\ + d[(\widehat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n})(\widehat{\mathbf{s}}_2\mathbf{n}') + (\widehat{\mathbf{s}}_1\mathbf{n}')((\widehat{\mathbf{s}}_2\mathbf{n}))] + e(\widehat{\mathbf{s}}_1 + \widehat{\mathbf{s}}_2, \mathbf{v}). \quad (1)$$

С помощью формул (117.4) легко убедиться, что первый член отличен от нуля лишь при $S = 0$, а остальные — при $S = 1$. В силу тождественности частиц амплитуда рассеяния должна быть симметрична относительно перестановки координат частиц при $S = 0$ и антисимметрична при $S = 1$; это преобразование означает замену $\theta \to \pi - \theta$ или, что то же, изменение знака одного из векторов $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$ (ср. § 137). Из этих условий получаем следующие соотношения:

$$a(\pi - \theta) = a(\theta), \quad b(\pi - \theta) = -b(\theta), \quad c(\pi - \theta) = -c(\theta) \\ d(\pi - \theta) = d(\theta), \quad e(\pi - \theta) = e(\theta). \quad (2)$$

В силу изотопической инвариантности амплитуда рассеяния одинакова для рассеяний nn и pp и для рассеяния np в изотопическом состоянии с $T = 1$. Для системы np возможно, однако, также и состояние с $T = 0$; в результате амплитуда рассеяния np характеризуется другими коэффициентами a, b,... в (1), не обладающими свойствами симметрии (2).

§ 141. Полюсы Редже

В § 128 были рассмотрены аналитические свойства амплитуды рассеяния как функции комплексной переменной E — энергии частиц; орбитальный момент l играл при этом роль параметра, пробегающего вещественные целые значения. Дальнейшие существенные с методической точки зрения свойства амплитуды рассеяния выясняются, если рассматривать теперь l как непрерывную комплексную переменную, при вещественных значениях энергии E [1]).

[1]) Эти свойства впервые изучались *Редже* (*T. Regge*, 1958).

Как и в § 128, рассмотрим радиальные волновые функции с асимптотическим (при $r \to \infty$) видом

$$\chi_l = rR_l = A(l,E)\exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right) + B(l,E)\exp\left(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r\right). \tag{141.1}$$

Эти функции являются решениями уравнения Шредингера (32.8) (в котором l рассматривается теперь как комплексный параметр), причем отбор одного из двух независимых решений производится условием

$$R_l \approx \text{const}\cdot r^l \text{ при } r \to 0. \tag{141.2}$$

Сразу же отметим, что такое условие накладывает определенное ограничение на допустимые значения параметра l. Действительно, общий вид решения уравнения (32.8) при малых r есть

$$R_l \approx c_1 r^l + c_2 r^{-l-1}$$

(см. конец § 32). Для того чтобы второе решение могло быть однозначным образом выделено «на фоне» первого и исключено, член с r^{-l-1} должен быть при $r \to 0$ больше члена с r^l. При комплексных значениях l отсюда возникает условие $\operatorname{Re} l > \operatorname{Re}(-l-1)$, т. е.

$$\operatorname{Re}\left(l+\frac{1}{2}\right) > 0. \tag{141.3}$$

Везде ниже рассматривается именно эта полуплоскость комплексного l — справа от вертикальной прямой $l = -1/2$.

Будучи решением дифференциального уравнения с аналитическими по параметру l коэффициентами, волновая функция $R(r;l,E)$ является аналитической функцией этого параметра, не имеющей особенностей в полуплоскости (141.3). Это относится, в частности, и к асимптотическому выражению (141.1), а потому функции $A(l,E)$ и $B(l,E)$ не имеют особенностей по l. При этом, однако, подразумевается, что сохранение (при $r \to \infty$) обоих членов в (141.1) действительно законно. При $E > 0$ это всегда так, а при $E < 0$ — справедливо, если поле $U(r)$ удовлетворяет условиям (128.6) или (128.13). В этих рассуждениях существенно, что характер асимптотического (по r) поведения волновой функции зависит только от E, но не от l; поэтому комплексность l не меняет условий перехода к асимптотике.

Сравнив (141.1) с асимптотической формулой (128.15), найдем элемент S-матрицы в виде

$$S(l,E) = \exp\left[2i\delta(l,E)\right] = e^{i\pi l}\frac{A(l,E)}{B(l,E)}, \tag{141.4}$$

справедливом и при комплексных значениях l (при этом, однако, «фазовый сдвиг» δ уже не веществен).

При вещественных значениях l и при $E > 0$ функции A и B связаны соотношением (128.4): $A(l, E) = B^*(l, E)$. Отсюда следует, что при комплексных l

$$A(l^*, E) = B^*(l, E) \quad \text{при} \quad E > 0, \tag{141.5}$$

а потому $S(l, E)$ удовлетворяет условию *комплексной унитарности*

$$S^*(l, E)S(l^*, E) = 1. \tag{141.6}$$

В силу отсутствия особенностей у $A(l, E)$ и $B(l, E)$ как функций от l функция $S(l, E)$ (а с нею и парциальная амплитуда рассеяния $f(l, E)$) имеет особенности (полюсы) лишь в нулях функции $B(l, E)$. Полюсы амплитуды рассеяния в плоскости комплексного l называют *полюсами Редже*. Их положение зависит, конечно, от значения вещественного параметра E. Функции

$$l = \alpha_i(E),$$

определяющие положения полюсов, называют *траекториями Редже*, при изменении E полюсы перемещаются в плоскости l по определенным линиям (индекс i, нумерующий полюсы, мы будем ниже опускать).

Приступая к изучению свойств траекторий Редже, покажем прежде всего, что при $E < 0$ все $\alpha(E)$ — вещественные функции. Для этого рассмотрим уравнение

$$\chi'' + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - U(r)) - \frac{\alpha(\alpha+1)}{r^2}\right]\chi = 0, \tag{141.7}$$

которому удовлетворяет волновая функция с $l = \alpha$. Умножив это уравнение на χ^* и проинтегрировав его по dr (причем первый член преобразуется интегрированием по частям), получим

$$-\int_0^\infty |\chi'|^2 dr + \frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty (E - U)|\chi|^2 dr - \alpha(\alpha+1)\int_0^\infty \frac{|\chi|^2}{r^2}\, dr = 0.$$

Здесь учтено, что при $B = 0$ (условие, определяющее полюсы Редже) волновая функция экспоненциально затухает при $r' \to \infty$, так что все интегралы сходятся. Первые два члена в полученном равенстве вещественны, а в последнем члене веществен интеграл. Поэтому должно быть

$$\operatorname{Im}[\alpha(\alpha+1)] = \operatorname{Im}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right)^2 = 2\operatorname{Re}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right)\operatorname{Im}\alpha = 0.$$

Но поскольку мы рассматриваем лишь полюсы, находящиеся на полуплоскости (141.3), то заведомо $\mathrm{Re}\,(\alpha+1/2)>0$, и мы приходим к требуемому результату

$$\mathrm{Im}\ \alpha(E)=0 \text{ при } E<0. \tag{141.8}$$

Далее, произведем с уравнением (141.7) следующие операции (аналогичные выводу равенства (128.10)): дифференцируем его по E, умножаем полученное уравнение на χ, а исходное уравнение (141.7) — на $\partial\chi/\partial E$; вычтя затем одно из другого, получим тождество

$$\left[\chi'\frac{\partial\chi}{\partial E}-\chi\left(\frac{\partial\chi}{\partial E}\right)'\right]'-\frac{2m}{\hbar^2}\chi^2+\frac{\chi^2}{r^2}\frac{d\alpha(\alpha+1)}{dE}=0.$$

Проинтегрируем его по dr от 0 до ∞, снова учтя при этом обращение χ в нуль при $r\to\infty$. Интеграл от первого члена обращается в нуль, и мы находим

$$\frac{d}{dE}\alpha(\alpha+1)\int\limits_0^\infty\frac{\chi^2}{r^2}\,dr=\frac{2m}{\hbar^2}\int\limits_0^\infty\chi^2dr. \tag{141.9}$$

Ввиду известной уже нам вещественности α, вещественна также и волновая функция, а потому оба интеграла в (141.9) заведомо положительны. Следовательно,

$$\frac{d}{dE}\alpha(\alpha+1)=2\left(\alpha+\frac{1}{2}\right)\frac{d\alpha}{dE}>0,$$

и ввиду положительности $\alpha+1/2$

$$\frac{d\alpha}{dE}>0 \quad \text{при} \quad E<0.$$

Таким образом, при $E<0$ функции $\alpha(E)$ монотонно возрастают с увеличением E.

Отрицательные значения E, при которых функции $\alpha(E)$ принимают «физические» значения (т. е. равны целым числам $l=0$, 1, 2,...), отвечают дискретным уровням энергии системы. Отметим, что таким образом возникает новый классификационный принцип для связанных состояний: по траекториям Редже, на которых они лежат.

В качестве примера рассмотрим траектории Редже для движения в кулоновом поле притяжения. Элементы матрицы рассеяния даются в этом случае выражением [1])

$$S_l=\frac{\Gamma(l+1-i/k)}{\Gamma(l+1+i/k)} \tag{141.10}$$

[1]) Ср. формулу (135.11), в которой (для перехода от случая отталкивания к случаю притяжения) надо изменить знаки перед k.

(k — в кулоновых единицах). Его полюсы лежат в точках, где аргумент функции $\Gamma(l+1-i/k)$ равен целому отрицательному числу или нулю. При $E<0$ имеем $k=i\sqrt{-2E}$, так что

$$\alpha(E)=-n_r-1+\frac{1}{\sqrt{-2E}},\quad E<0, \tag{141.11}$$

где $n_r=0,\,1,\,2,\ldots$ — число, нумерующее траектории Редже. Приравняв $\alpha(E)$ целому числу $l=0,\,1,\,2,\,\ldots$, получим известную формулу Бора для дискретных уровней энергии в кулоновом поле

$$E=-\frac{1}{2(n_r+1+l)^2}.$$

Число n_r оказывается при этом совпадающим с радиальным квантовым числом, определяющим число узлов радиальной волновой функции. Каждой траектории Редже (т. е. каждому заданному значению n_r) отвечает бесконечное множество уровней, отличающихся значением орбитального момента.

Обратимся к свойствам функций $\alpha(E)$ при $E>0$. Напомним (см. § 128), что функции $A(l,E)$ и $B(l,E)$ в (141.1) как функции комплексной переменной E определены на плоскости с разрезом на правой вещественной полуоси. Соответственно такой же разрез имеют и функции $l=\alpha(E)$ — корни уравнения $B(l,E)=0$. На верхнем и нижнем краях разреза $\alpha(E)$ имеют комплексно сопряженные значения; при этом на верхнем краю $\operatorname{Im}\alpha>0$. Не останавливаясь на формальном доказательстве этого утверждения, приведем более физичные соображения, поясняющие его происхождение.

При комплексном l становится комплексной также и центробежная энергия, а с нею и эффективная потенциальная энергия $U_l=U+l(l+1)/(2mr^2)$. Повторив изложенный в § 19 вывод, получим теперь вместо (19.6)

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2+\operatorname{div}\mathbf{j}=2|\Psi|^2\operatorname{Im}U_l.$$

При $l=\alpha$, $\operatorname{Im}\alpha>0$ имеем также и $\operatorname{Im}U_l>0$; тогда выражение в правой части равенства положительно, что означает как бы испускание новых частиц в объеме поля. Соответственно асимптотическое выражение волновой функции (содержащее при $B=0$ лишь первый из двух членов в (141.1)) должно представлять собой расходящуюся волну; именно это имеет место на верхнем краю разреза — ср. переход от (128.1) к (128.3).

Поскольку при $E>0$ функции $\alpha(E)$ комплексны, они не могут принимать здесь своих «физических» значений $l=0,\,1,$

2, ... Они могут, однако, оказаться близкими (в плоскости комплексного l) к таким значениям. Покажем, что в таком случае в парциальной амплитуде рассеяния (соответствующей данному целому значению l) возникает резонанс.

Пусть l_0 — целое значение, к которому близка функция $\alpha(E)$. Пусть, далее, E_0 — такое (вещественное положительное) значение энергии, для которого $\mathrm{Re}\,\alpha(E_0) = l_0$. Тогда вблизи этого значения имеем

$$\alpha(E) \approx l_0 + i\eta + \beta(E - E_0), \tag{141.12}$$

где $\eta = \mathrm{Im}\,\alpha(E_0)$ — вещественная постоянная. Будем рассматривать значения $\alpha(E)$ на верхнем краю разреза; согласно сказанному выше тогда $\eta > 0$ (причем, по предположению о близости α к l_0, $\eta \ll 1$). Легко видеть, что и постоянную β (т. е. производную $d\alpha/dE$ при $E = E_0$) можно считать вещественной положительной величиной. Действительно, поскольку $\alpha(E)$ почти вещественна, то почти вещественна и волновая функция $\chi(r;\alpha,E)$. Пренебрегая величинами высших порядков малости по η, можно пренебречь мнимой частью χ, тогда положительность β следует из положительности интегралов в соотношении (141.9) [1]).

Поскольку значение $l = \alpha(E)$ является нулем функции $B(l,E)$, то вблизи точки α, E_0 эта функция пропорциональна $\alpha - l$. С учетом (141.12) имеем поэтому

$$B(l_0,E) \approx \mathrm{const}\cdot[a(E-E_0) + i\eta]. \tag{141.13}$$

Но это выражение по форме как раз совпадает с (134.6), причем E_0 оказывается энергией, а $\Gamma = 2\eta/a > 0$ — шириной квазидискретного уровня. Таким образом, близость траектории Редже

[1]) Для уяснения структуры этих интегралов отметим, что асимптотическая область $r \gg a$ (a — радиус действия поля), где справедливо выражение (141.1) для волновой функции, вносит лишь малый вклад в интегралы, если η мало. Действительно, если $l = \alpha(E)$ — нуль функции $B(l,E)$, то (в силу (141.5)) $l = \alpha^*$ — нуль функции $A(l,E)$. Поэтому $A(\alpha,E)$ (а тем самым и $\chi(r;\alpha,E)$ в области $r \gg a$) оказываются малыми величинами $\sim \eta^{1/2}$ (см. (134.11)). При оценке интегралов существенно также, что на верхнем краю разреза (по E) волновая функция содержит множитель e^{ikr}: $\chi(r;\alpha,E) = A(\alpha,E)e^{ikr}$. На этом краю можно понимать E как $E + i\delta$ (где $\delta \to +0$), тогда и k получает малую положительную мнимую часть, чем обеспечивается сходимость интегралов в (141.9). Физически малость вклада в интегралы от области $r \gg a$ связана с тем, что энергия E_0 отвечает квазистационарному состоянию (см. ниже); поэтому частица попадает в эту область лишь в результате маловероятного распада состояния. Основной же вклад в интегралы возникает от области $r \sim a$, в которой волновая функция почти вещественна.

(при $E > 0$) к целым значениям l отвечает квазистационарным состояниям системы. Тем самым для этих состояний возникает тот же классификационный принцип, что и для строго стационарных состояний; каждой траектории Редже может отвечать целое семейство дискретных и квазидискретных уровней.

Рассмотрение l как комплексной переменной позволяет получить полезное интегральное представление для полной амплитуды рассеяния (при $E > 0$), даваемой рядом (123.11)

$$f(\mu) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)[S(l,E)-1]P_l(\mu), \quad \mu = \cos\theta. \tag{141.14}$$

Для этого надо прежде всего определить функции $P_l(\mu)$ не только при целых $l \geqslant 0$, но и при комплексных значениях l. Это можно сделать, понимая под $P_l(\mu)$ решение уравнения (с.2)

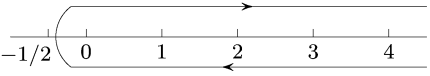
$$(1-\mu)^2 P_l''(\mu) - 2\mu P_l'(\mu) + l(l+1)P_l(\mu) = 0 \tag{141.15}$$

с граничным условием $P_l(1) = 1$. Определенная таким образом $P_l(\mu)$ как функция l не имеет особенностей при конечных значениях этой переменной [1]).

Легко видеть, что ряд (141.14) совпадает с интегралом

$$f(\mu) = \frac{1}{4k}\int_C \frac{2l+1}{\sin\pi l}[S(l,E)-1]P_l(-\mu)\,dl, \tag{141.16}$$

взятым по пути C, обходящему в отрицательном направлении (по часовой стрелке) все точки $l = 0, 1, 2, \ldots$ на вещественной оси, и замыкающимся на бесконечности:



При этом все полюсы $l = \alpha_1, \alpha_2, \ldots$ функции $S(l,E)$ (расположенные при $E > 0$ не на вещественной оси) должны оставаться снаружи от контура C.

Действительно, интеграл (141.16) сводится к (умноженной на $-2\pi i$) сумме вычетов подынтегрального выражения в точках $l = 0, 1, 2, \ldots$ — полюсах функции $1/\sin\pi l$, причем выче-

[1]) Путем сравнения (141.15) с уравнением (е.2), можно выразить $P_l(\mu)$ через гипергеометрическую функцию

$$P_l(\mu) = F\Big(-l, l+1, 1; \frac{1-\mu}{2}\Big).$$

ты самой этой функции равны $(-1)^l/\pi$. Заметив также, что при целых l_1: $P_l(-\mu) = (-1)^l P_l(\mu)$, сведем (141.16) к (141.14)[1]).

З а д а ч а

Показать, что фазовые сдвиги, соответствующие последовательным целым значениям l, удовлетворяют неравенству

$$\delta_{l+1}(E) - \delta_l(E) < \pi/2.$$

Р е ш е н и е. Будем рассматривать l как непрерывную вещественную переменную и продифференцируем по l уравнение (32.10):

$$\frac{\partial \chi''}{\partial l} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-U) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\frac{\partial \chi}{\partial l} = (2l+1)\frac{\chi}{r^2}.$$

Умножая это уравнение на χ, а исходное — на $\partial\chi/\partial l$ и вычитая одно из другого находим:

$$\left[\chi\frac{\partial \chi'}{\partial t} - \chi'\frac{\partial \chi}{\partial t}\right]' = (2l+1)\frac{\chi^2}{r^2}.$$

Проинтегрируем это равенство по r от 0 до ∞. При $r = 0$ выражение в квадратных скобках равно нулю, а при $r \to \infty$ можно использовать для χ асимптотическое выражение (33.20). В результате получаем

$$4k\Big(\frac{\pi}{2} - \frac{\partial \delta_l}{\partial l}\Big) = (2l+1)\int\limits_0^\infty \frac{\chi^2}{r^2}\,dr > 0,$$

так что $\partial\delta_l/\partial l < \pi/2$. Интегрируя это соотношение по l от l до $l+1$, получаем искомое неравенство. Комбинируя его с формулой (133.17), можно доказать, что число дискретных уровней n_l не возрастает с ростом l. Действительно, при $E \to \infty$, когда справедливо борновское приближение, фазы рассеяния стремятся к нулю, так что $\delta_l(\infty) = 0$. Тогда

$$n_{l+1} - n_l = \frac{1}{\pi}[\delta_{l+1}(0) - \delta_l(0)] < 1/2, \quad n_{l+1} - n_l \leqslant 0.$$

[1]) Более подробное изложение рассмотренного в этом параграфе круга вопросов (в рамках нерелятивистской теории) можно найти в указанной в примеч. на с. 612 книге *де Альфаро* и *Редже*.

ГЛАВА XVIII

НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

§ 142. Упругое рассеяние при наличии неупругих процессов

Неупругими называют столкновения, сопровождающиеся изменением внутреннего состояния сталкивающихся частиц. Эти изменения мы понимаем здесь в самом широком смысле, в частности, может меняться и самый род частиц. Так, речь может идти о возбуждении или ионизации атомов, возбуждении или распаде ядер. В случаях, когда столкновение (например, ядерная реакция) может сопровождаться различными физическими процессами, говорят о различных *каналах* реакции.

Наличие неупругих каналов оказывает определенное влияние также и на свойства упругого рассеяния.

В общем случае наличия различных каналов реакции асимптотическое выражение волновой функции системы сталкивающихся частиц представляет собой сумму, в которой каждому возможному каналу соответствует по одному члену. Среди них имеется, в частности, и член, описывающий частицы в начальном неизмененном состоянии (как говорят, во *входном канале*). Он представляет собой произведение волновых функций внутреннего состояния частиц и функции, описывающей их относительное движение (в системе координат, в которой покоится их центр инерции). Именно эта последняя функция и интересует нас здесь; обозначим ее буквой ψ и выясним ее асимптотический вид.

Волновая функция ψ во входном канале складывается из падающей плоской волны и расходящейся сферической волны, отвечающей упругому рассеянию. Ее можно представить также и в виде суммы сходящейся и расходящейся волн, как это было сделано в § 123. Разница заключается в том, что асимптотическое выражение для радиальных функций $R_l(r)$ не может быть взято в виде стоячей волны. Стоячая волна есть сумма сходящейся и расходящейся волн с одинаковыми амплитудами. При чисто упругом рассеянии это соответствует физическому смыслу задачи, но при наличии неупругих каналов амплитуда расходящейся волны должна быть меньше амплитуды сходящейся волны. Поэтому асимптотическое выражение ψ будет даваться формулой

(123.9)

$$\psi = \frac{1}{2ikr}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)[(-1)^{l+1}e^{-ikr} + S_l e^{ikr}] \qquad (142.1)$$

с той разницей, что S_l не определяются теперь выражением (123.10), а являются некоторыми (вообще говоря, комплексными) величинами с модулями, меньшими единицы. Амплитуда упругого рассеяния выражается через эти величины формулой (123.11)

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(S_l - 1)P_l(\cos\theta). \qquad (142.2)$$

Для полного сечения σ_e упругого рассеяния получим вместо (123.12) формулу

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)|1 - S_l|^2. \qquad (142.3)$$

Полное сечение неупругого рассеяния, или, как говорят также, *сечение реакций* σ_r по всем возможным каналам, тоже можно выразить через величины S_l. Для этого достаточно заметить, что для каждого значения l интенсивность расходящейся волны ослаблена по сравнению с интенсивностью сходящейся волны в отношении $|S_l|^2$. Это ослабление должно быть целиком отнесено за счет неупругого рассеяния. Поэтому ясно, что

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(1 - |S_l|^2), \qquad (142.4)$$

а полное сечение

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_r = \frac{2\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(1 - \mathrm{Re}\ S_l). \qquad (142.5)$$

Парциальная амплитуда упругого рассеяния с моментом l, определенная согласно (123.15), есть

$$f_l = \frac{S_l - 1}{2ik}, \qquad (142.6)$$

а каждый из членов суммы в (142.3) и (142.4) есть парциальное сечение упругого и неупругого рассеяния частиц с моментом l:

$$\sigma_e^{(l)} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)|1-S_l|^2,$$
$$\sigma_r^{(l)} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)(1-|S_l|^2), \qquad (142.7)$$
$$\sigma_t^{(l)} = \frac{2\pi}{k^2}(2l+1)(1-\mathrm{Re}\ S_l).$$

Значение $S_l = 1$ соответствует полному отсутствию рассеяния (с данным l). Случай же $S_l = 0$ отвечает полному «поглощению» частиц с моментом l (в (142.1) отсутствует парциальная расходящаяся волна с этим значением l); при этом сечения упругого и неупругого рассеяний одинаковы:

$$\sigma_e^{(l)} = \sigma_r^{(l)} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1). \qquad (142.8)$$

Отметим также, что хотя упругое рассеяние может существовать и без неупругого (при $|S_l| = 1$), но обратное невозможно: наличие неупругого рассеяния непременно приводит к одновременному наличию упругого рассеяния. При заданном значении $\sigma_r^{(l)}$ парциальное сечение упругого рассеяния должно находиться в интервале

$$\sqrt{\sigma_0} - \sqrt{\sigma_0 - \sigma_r^{(l)}} \leqslant \sqrt{\sigma_e^{(l)}} \leqslant \sqrt{\sigma_0} + \sqrt{\sigma_0 - \sigma_r^{(l)}}, \qquad (142.9)$$

где $\sigma_0 = (2l+1)\pi/k^2$.

Взяв значение $f(\theta)$ из (142.2) при $\theta = 0$ и сравнив с выражением (142.5), получим соотношение

$$\mathrm{Im}\ f(0) = \frac{k}{4\pi}\sigma_t, \qquad (142.10)$$

обобщающее ранее полученную оптическую теорему (125.9). Здесь $f(0)$ есть по-прежнему амплитуда упругого рассеяния на нулевой угол, но полное сечение σ_t включает в себя также и неупругую часть.

Мнимые же части парциальных амплитуд f_l связаны с парциальным сечением $\sigma_t^{(l)}$ соотношением

$$\mathrm{Im}\ f_l = \frac{k}{4\pi}\frac{\sigma_t^{(l)}}{2l+1}, \qquad (142.11)$$

непосредственно следующим из (142.6) и (142.7).

Тот факт, что коэффициенты S_l в асимптотическом выражении волновой функции по модулю не равны единице, никак не отражается на сделанных в § 128 заключениях об особых точках амплитуды упругого рассеяния как функции комплексного E; эти выводы сохраняют свою силу и при наличии неупругих процессов. Аналитические свойства амплитуды меняются, однако, в том отношении, что она теперь невещественна на левой вещественной полуоси ($E < 0$), а ее значения на верхнем и нижнем краях разреза при $E > 0$ не являются комплексно сопряженными величинами (соответственно не являются комплексно сопряженными и вообще все ее значения в симметричных относительно вещественной оси точках верхней и нижней полуплоскостей).

При переходе с верхнего края разреза на нижний путем полного обхода вокруг точки $E = 0$ корень $\sqrt{E}$ меняет знак, т. е. в результате обхода меняет знак вещественная (при $E > 0$) величина k. При этом сходящаяся и расходящаяся волны в (142.1) меняются ролями, соответственно чему роль нового коэффициента S_l будет играть величина $1/S_l$, обратная прежнему его значению (что отнюдь не совпадает с S_l^*). Значения амплитуд f_l на верхнем и нижнем краях разреза естественно обозначить как $f_l(k)$ и $f_l(-k)$ (физической амплитудой является, разумеется, лишь $f_l(k)$!). Согласно (142.6) имеем

$$f_l(k) = \frac{S_l - 1}{2ik}, \quad f_l(-k) = -\frac{1/S_l - 1}{2ik}.$$

Исключив S_l из этих двух равенств, получим соотношение:

$$f_l(k) - f_l(-k) = 2ikf_l(k)f_l(-k) \tag{142.12}$$

(в отсутствие неупругих процессов было бы $f(-k) = f^*(k)$ и соотношения (142.12) и (142.11) совпадали бы друг с другом).

Переписав (142.12) в виде

$$\frac{1}{f_l(k)} - \frac{1}{f_l(-k)} = -2ik,$$

мы видим, что сумма $1/f_l(k) + ik$ должна быть четной функцией k. Обозначив эту функцию через $g_l(k^2)$, имеем

$$f_l(k) = \frac{1}{g_l(k^2) - ik}. \tag{142.13}$$

Четная функция $g_l(k^2)$, однако, не является теперь вещественной, как это было в (125.15)[1].

Когда пучок частиц проходит через рассеивающую среду, состоящую из большого числа рассеивающих центров, он постепенно ослабевает в связи с выбыванием из него частиц, испытывающих различные процессы столкновений. Это ослабление полностью определяется амплитудой упругого рассеяния на нулевой угол и, при соблюдении определенных условий (см. ниже), может быть описано следующим формальным методом[2].

Пусть $f(0, E)$ — амплитуда рассеяния на угол нуль на каждой отдельной частице среды. Будем предполагать, что f мало по сравнению со средним расстоянием $d \sim (V/N)^{1/3}$ между частицами; тогда можно рассматривать рассеяние на каждой из них в отдельности. Введем в качестве вспомогательной величины некоторое эффективное поле $U_{\text{эф}}$ неподвижного центра, определив его таким образом, чтобы вычисленная с его помощью борновская амплитуда рассеяния на угол нуль была бы как раз равна истинной амплитуде $f(0, E)$ (этим отнюдь не подразумевается, что борновское приближение применимо для вычисления $f(0, E)$ по истинному взаимодействию частиц!). Таким образом, по определению, имеем (см. (126.4))

$$\int U_{\text{эф}}\, dV = -\frac{2\pi\hbar^2}{m} f(0, E), \tag{142.14}$$

где m — масса рассеиваемой частицы. Вместе с амплитудой f определенное таким образом поле комплексно. Связь между его радиусом действия a и величиной $U_{\text{эф}}$ получается из оценки обеих частей равенства (142.14)

$$a^3 U_{\text{эф}} \sim \hbar^2 f/m. \tag{142.15}$$

Определение (142.14), конечно, неоднозначно. Наложим на него еще дополнительное условие, чтобы поле $U_{\text{эф}}$ удовлетворяло условию применимости теории возмущений:

$$|U_{\text{эф}}| \ll \hbar^2/ma^2 \tag{142.16}$$

[1] Изложенные рассуждения, а с ними и вывод о четности функции g_l предполагают достаточно быстрое убывание взаимодействия при $r \to \infty$, которое обеспечивало бы отсутствие разрезов в левой полуплоскости E и тем самым дало бы возможность произвести полный обход вокруг точки $E = 0$.

[2] Излагаемые ниже представления применяются, в частности, для описания рассеяния на ядрах быстрых (с энергией порядка сотен МэВ) нейтронов, длина волны которых настолько мала, что по отношению к ним ядро может рассматриваться как неоднородная макроскопическая среда.

(при этом $|f| \ll a$). Легко видеть, что в таком случае ослабление рассеиваемого пучка может быть описано как распространение плоской волны по однородной среде, в которой частица обладает постоянной потенциальной энергией, равной

$$\overline{U_{\text{эф}}} = \frac{N}{V}\int U_{\text{эф}}\, dV = -\frac{N}{V}\frac{2\pi\hbar^2}{m} f(0, E), \tag{142.17}$$

т. е. получающейся усреднением эффективных полей всех N частиц среды по ее объему V. Это становится очевидным, если рассмотреть сначала рассеяние на отдельном участке среды, в котором хотя и находится уже много рассеивающих центров, но эффект рассеяния еще мал (возможность выделения таких участков обеспечивается условием (142.16)). Ослабление пучка при прохождении через такой участок определяется амплитудой рассеяния на нулевой угол, которая в свою очередь в борновском приближении определяется интегралом от рассеивающего поля по всему объему рассеивающего участка. Это и значит, что интересующие нас рассеивательные свойства среды полностью определяются усредненным по ее объему полем (142.17).

Таким образом, проходящий через среду пучок частиц можно описывать плоской волной $\sim e^{ikz}$ с волновым вектором

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E - \overline{U_{\text{эф}}})}.$$

Введя волновой вектор $k_0 = \sqrt{2mE}/\hbar$ падающих частиц, напишем k в виде nk_0; величина

$$n = \sqrt{1 - \frac{\overline{U_{\text{эф}}}}{E}} = \sqrt{1 + \frac{N}{V}\frac{2\pi\hbar^2}{mE} f(0, E)} \tag{142.18}$$

играет роль *коэффициента преломления* среды по отношению к проходящему через нее пучку частиц. Он, вообще говоря, комплексен (амплитуда комплексна!), и его мнимая часть определяет ослабление интенсивности пучка. Если $E \gg |\overline{U_{\text{эф}}}|$, то (142.18) дает, как и следовало,

$$\operatorname{Im} n = \frac{N}{V}\frac{\pi\hbar^2}{mE}\operatorname{Im} f(0, E) = \frac{N}{V}\frac{\sigma_t}{2k},$$

где σ_t — полное сечение рассеяния (мы воспользовались здесь оптической теоремой (142.10)); это выражение соответствует очевидному результату: интенсивность волны затухает по закону

$$|e^{ikz}|^2 \sim \exp\Big(-\frac{N}{V}\sigma_t z\Big).$$

Наряду с поглощением комплексный показатель преломления (142.18) определяет также (своей вещественной частью) закон преломления пучка при входе и выходе из рассеивающей среды [1]).

З а д а ч а

Нейтроны рассеиваются тяжелым ядром, причем длина волны нейтронов мала по сравнению с радиусом a ядра ($ka \gg 1$). Предполагается, что все нейтроны, падающие с орбитальным моментом $l < ka \equiv l_0$ (т. е. с прицельным расстоянием $\rho = \hbar l/mv = l/k < a$), поглощаются ядром, а при $l > l_0$ не взаимодействуют с ним вовсе. Определить сечение упругого рассеяния на малые углы.

Р е ш е н и е. В указанных условиях движение нейтронов происходит в основном квазиклассическим образом, а упругое рассеяние представляет собой результат слабого отклонения, вполне аналогичного фраунгоферовской дифракции света на черном шарике. Поэтому искомое сечение может быть написано непосредственно по известному решению дифракционной задачи [2]):

$$d\sigma_e = \pi a^2 \frac{J_1^2(ka\theta)}{\pi\theta^2}\, do.$$

Этот же результат можно получить и из (142.3). По условию задачи имеем $S_l = 0$ при $l < l_0$ и $S_l = 1$ при $l > l_0$. Поэтому амплитуда упругого рассеяния

$$f(\theta) = -\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{t_0}(2l+1)P_l(\cos\theta).$$

Основную роль в сумме играют члены с большими l. Соответственно этому, пишем $2l$ вместо $2l+1$, а для $P_l(\cos\theta)$ при малых θ пользуемся приближенным выражением (49.6) и переходим от суммирования к интегрированию:

$$f(\theta) = \frac{i}{k}\int_0^{l_0} lJ_0(\theta l)\, dl = \frac{i}{k\theta} l_0 J_1(\theta l_0) = \frac{ia}{\theta} J_1(ka\theta),$$

[1]) Интересный пример применения формулы (142.17) представляет смещение высших уровней атома щелочного металла, погруженного в посторонний газ. В высоковозбужденном состоянии валентный электрон находится на среднем расстоянии $\overline{r}$ от центра атома, большом по сравнению с размерами a как атомного остатка, так и посторонних нейтральных атомов. Эти последние атомы, находящиеся внутри сферы радиуса $\sim \overline{r}$, играют для валентного электрона роль центров рассеяния и приводят к сдвигу его уровня энергии на величину (142.17). При этом поскольку дебройлевская длина волны возбужденного валентного электрона тоже велика по сравнению с a, амплитуда $f(0, E) \approx -\alpha$, где α — длина рассеяния (ср. (132.9)).

Таким образом, указанный эффект приводит к сдвигу уровней на постоянную величину $2\pi\hbar^2\alpha\nu/m$, где m — масса электрона, а ν — плотность числа частиц постороннего газа (*E. Fermi*, 1934).

[2]) См. II, § 61, задача 3 (задача о дифракции на черном шарике эквивалентна задаче о дифракции от круглого отверстия, прорезанного в непрозрачном экране). Сечение рассеяния получается делением интенсивности дифрагированных волн на плотность падающего потока.

что и требовалось [1]). Полное сечение упругого рассеяния

$$\sigma_e = \pi a^2 \int_0^\infty \frac{J_1^2(ka\theta)}{\pi\theta^2} \cdot 2\pi\theta\, d\theta = \pi a^2$$

(ввиду быстрой сходимости интегрирование может быть распространено до ∞); как и следовало в данных условиях (ср. (142.8)), оно совпадает по величине с сечением поглощения, равным просто площади геометрического сечения шарика. Полное сечение $\sigma_t = 2\pi a^2$.

§ 143. Неупругое рассеяние медленных частиц

Изложенный в § 132 вывод предельного закона упругого рассеяния при малых энергиях легко обобщается на случай наличия неупругих процессов.

Как и прежде, основную роль при малых энергиях играет рассеяние с $l = 0$. Напомним, что, согласно полученным в § 132 результатам, соответствующий элемент S-матрицы был равен

$$S_0 = e^{2i\delta_0} \approx 1 + 2i\delta_0 = 1 - 2ik\alpha.$$

Использованные в § 132 свойства волновой функции меняются только в том отношении, что налагаемое на нее условие на бесконечности (асимптотический вид (142.1)) теперь комплексно вместо вещественной стоячей волны в случае чисто упругого рассеяния. В связи с этим оказывается комплексной и постоянная $\alpha = -c_2/c_1$. При этом модуль $|S_0|$ уже не равен единице; условие $|S_0| < 1$ означает, что мнимая часть $\alpha = \alpha' + i\alpha''$ должна быть отрицательна ($\alpha'' < 0$).

Подставив S_0 в (142.7), найдем сечения упругого и неупругого рассеяний

$$\sigma_e = 4\pi|\alpha|^2, \tag{143.1}$$

$$\sigma_r = (4\pi/k)|\alpha''|. \tag{143.2}$$

Таким образом, сечение упругого рассеяния по-прежнему не зависит от скорости. Сечение же неупругих процессов оказывается обратно пропорциональным скорости частиц — так

[1]) Аналогичным образом может быть рассмотрена задача о дифракционном рассеянии на «черном» ядре быстрых заряженных частиц. При этом граничное значение l_0 надо определять из условия, чтобы кратчайшее расстояние между ядром и частицей, движущейся по классической траектории в кулоновом поле, было как раз равно радиусу ядра. При $l < l_0$ надо по-прежнему положить $S_l = 0$, а при $l = 0$ $S_l = e^{2i\delta_l}$, где δ_l — кулоновы фазы из (135.11). См. *А. И. Ахиезер, И. Я Померанчук.* Некоторые вопросы теории ядра. –М.: Гостехиздат, 1950, § 22; J. Physics USSR. 1945. V. 9. P. 471.

называемый *закон* $1/v$ (*H. A. Bethe*, 1935). Следовательно, при уменьшении скорости роль неупругих процессов по сравнению с упругим рассеянием возрастает [1]).

Предельные законы (143.1) и (143.2) являются, конечно, лишь первыми членами разложения сечений по степеням k. Интересно, что следующий член разложения в обоих этих сечениях не содержит никаких новых постоянных, помимо фигурирующих в (143.1), (143.2) величин (*Ф. Л. Шапиро*, 1958). Это обстоятельство является следствием четности функции $g_0(k^2)$ в выражении (142.13) $f_0(k) = 1/[g_0(k^2) - ik]$ парциальной амплитуды рассеяния ($l = 0$). При малых k эта функция разлагается, следовательно, по четным степеням k, так что следующим за $g_0 \approx -1/\alpha$ будет член $\sim k^2$. Пренебрегая этим членом, мы имеем право написать все же в $f_0(k)$ два члена разложения $f_0(k) \approx -\alpha(1 - ik\alpha)$. Соответственно можно сохранить следующие члены разложения и в сечениях, для которых легко получить следующие выражения:

$$\sigma_e = 4\pi|\alpha|^2(1 - 2k|\alpha''|), \tag{143.3}$$

$$\sigma_r = (4\pi|\alpha''|/k)(1 - 2k|\alpha''|). \tag{143.4}$$

Полученные результаты предполагают достаточно быстрое убывание взаимодействия на больших расстояниях. Мы видели в § 132, что амплитуда упругого рассеяния стремится при $k \to 0$ к постоянному пределу, если поле $U(r)$ убывает быстрее, чем r^{-3}. Это условие требуется и для справедливости аналогичного закона (143.1) при наличии неупругих каналов [2]).

Закон же $1/v$ для сечения реакции требует выполнения более слабого условия: поле должно убывать быстрее, чем r^{-2}, что ясно из следующего наглядного обоснования этого закона.

Вероятность осуществления реакции при столкновении пропорциональна квадрату модуля волновой функции падающей частицы в «зоне реакции» (в области $r \sim a$). Физически это утверждение выражает собой тот факт, что, например, сталкивающийся с ядром медленный нейтрон может вызвать реакцию, лишь «проникнув» в ядро. Если взаимодействие убывает быстрее, чем r^{-2}, то на пути от больших r до $r \sim a$ оно не меняет

[1]) Аналогичным образом можно определить зависимость от скорости парциальных сечений реакции для отличных от нуля орбитальных моментов l. Они оказываются пропорциональными $\sigma_r^{(l)} \propto k^{2l-1}$. Сечения же упругого рассеяния $\sigma_e^{(l)}$ по-прежнему пропорциональны k^{4l}, т. е. убывают при $k \to 0$ быстрее, чем $\sigma_r^{(l)}$, с теми же l.

[2]) Формула же (143.3), учитывающая следующий член разложения по степеням k, требует убывания U более быстрого, чем r^{-4}.

порядка величины волновой функции; другими словами, отношение $|\psi(a)/\psi(\infty)|^2$ стремится при $k \to 0$ к конечному пределу (это видно из того, что в уравнении Шредингера член $U\psi$ оказывается малым по сравнению с $\Delta\psi$). Сечение реакции получится делением $|\psi|^2$ на плотность потока. Взяв ψ в виде плоской волны, нормированной на единичную плотность потока, имеем $|\psi|^2 \sim 1/v$, т. е. искомый результат.

При столкновении заряженных ядерных частиц, наряду с короткодействующими ядерными силами, имеется также медленно убывающее кулоново поле. Это поле может существенно изменить величину падающей волны в зоне реакции. Сечение реакции получится умножением $1/v$ на отношение квадратов модулей кулоновой и свободной волновых функций (при $r \to 0$); это отношение дается формулами (136.10), (136.11). Таким образом, получим (в кулоновых единицах)

$$\sigma_r = \frac{2\pi A}{k^2|e^{\pm 2\pi/k} - 1|}; \tag{143.5}$$

знак плюс в показателе соответствует отталкиванию, а знак минус — притяжению. Коэффициент A есть постоянная закона $1/v$; если скорость велика по сравнению с кулоновой единицей ($k \gg 1$), то кулоново взаимодействие не играет роли, и мы возвращаемся к закону $\sigma_r = A/k$.

Если же скорость мала по сравнению с кулоновой единицей ($k \ll 1$, т. е. в обычных единицах $Z_1 Z_2 e^2/\hbar v \gg 1$, где $Z_1 e$, $Z_2 e$ — заряды сталкивающихся частиц), то кулоново взаимодействие играет доминирующую роль в определении величины волновой функции в зоне реакции. Для столкновения притягивающихся частиц имеем при этом

$$\sigma_r = 2\pi A/k^2, \tag{143.6}$$

а для столкновения отталкивающихся частиц

$$\sigma_r = (2\pi A/k^2)e^{-2\pi/k}. \tag{143.7}$$

В последнем случае сечение стремится к нулю при $k \to 0$. Экспоненциальный множитель, отличающий (143.7) от (143.6), есть вероятность прохождения через кулонов потенциальный барьер; в обычных единицах он имеет вид $\exp(-2\pi Z_1 Z_2 e^2/\hbar v)$.

Отметим, что предельный закон (143.6) относится не только к полному, но и к парциальным сечениям с каждым моментом l [1]). Это видно из того, что в разложении (136.1) функций $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$ (фигурирующих в использованных нами формулах

[1]) То же самое относится к закону (143.7).

(136.10), (136.11)) во всех членах суммы функции R_{kl} имеют одинаковую предельную зависимость от k. Действительно, в пределе $k \to 0$ радиальные функции (в случае притяжения) даются выражениями (36.25) и вблизи центра имеем $R_{kl} \sim \sqrt{k} r^l$. Вклады отдельных моментов в квадрат волновой функции в зоне реакции $\sim a^{2l}/k$, т. е. одинаково зависят от k, хотя и ослабляются малым множителем $(a/a_c)^{2l}$ ($a_c = \hbar^2/(mZ_1Z_2e^2)$ — кулонова единица длины).

§ 144. Матрица рассеяния при наличии реакций

Рассматривавшееся в §§ 142, 143 сечение σ_r представляло собой суммарное сечение всех возможных неупругих каналов рассеяния. Покажем теперь, каким образом строится общая теория неупругих столкновений, в которой каждый канал может рассматриваться в отдельности.

Пусть в результате столкновения двух частиц возникает снова две (те же или другие) частицы. Перенумеруем все возможные (при заданной энергии) каналы реакции и будем отмечать относящиеся к ним величины соответствующими индексами.

Пусть канал i является входным. Волновая функция относительного движения сталкивающихся частиц (в системе центра инерции) в этом канале представляет собой уже неоднократно писавшуюся нами сумму падающей плоской волны и упруго рассеянной расходящейся волны:

$$\psi_i = \exp(ik_i z) + f_{ii}(\theta)\exp(ik_i r)/r. \tag{144.1}$$

Квадрат амплитуды f_{ii} дает сечение упругого рассеяния в канале i:

$$d\sigma_{ii} = |f_{ii}|^2 do. \tag{144.2}$$

В других каналах (индекс f) волновые функции относительного движения частиц представляют собой расходящиеся волны. По причине, которая выяснится ниже, эти волны удобно представить в виде [1])

$$\psi_f = f_{fi}(\theta)\sqrt{m_f/m_i}\,\frac{\exp(ik_f r)}{r}, \tag{144.3}$$

[1]) Мы снова (ср. примеч. на с. 187) отмечаем начальное состояние системы индексом i, а конечное — индексом f. В амплитуде рассеяния индекс конечного состояния располагается слева от индекса начального состояния в соответствии с расположением индексов матричных элементов. В таком же порядке будут располагаться, для единообразия, индексы в обозначениях сечений.

где $\mathbf{k}_f$ — волновой вектор относительного движения продуктов реакции (в канале f), θ — его угол с осью z, а m_i и m_f — приведенные массы двух начальных и двух конечных частиц. Рассеянный поток в телесном угле do получается умножением квадрата $|\psi_f|^2$ на $v_f r^2 do$, а сечение соответствующей реакции — делением этого потока на плотность падающего потока, равную v_i:

$$d\sigma_{fi} = |f_{fi}|^2 \frac{p_f}{p_i}\, do_f, \tag{144.4}$$

где импульсы $p_i = m_i v_i$, $p_f = m_f f_f$.

В § 125 был введен оператор рассеяния $\widehat{S}$, переводящий сходящуюся волну в расходящуюся. При наличии нескольких каналов этот оператор имеет матричные элементы для переходов между различными каналами. «Диагональные» по каналам элементы соответствуют упругому рассеянию, а недиагональные — различным неупругим процессам; все эти элементы остаются еще операторами по другим переменным. Они определяются следующим образом.

Подобно тому как это было сделано в § 125, введем операторы $\widehat{f}_{ii}$, $\widehat{f}_{fi}$, связанные с амплитудами f_{ii}, f_{fi}, определив их формулой:

$$\widehat{S}_{fi} = \delta_{fi} + 2i\sqrt{k_i k_f}\,\widehat{f}_{fi}. \tag{144.5}$$

Легко видеть, что именно при таком определении мы получим S-матрицу, которая должна будет удовлетворять условию унитарности. Действительно, напишем волновую функцию во входном канале в виде совокупности сходящейся и расходящейся волн, как она была представлена в § 125:

$$\begin{aligned}\psi_i = F(-\mathbf{n}')\frac{\exp(-ik_i r)}{r\sqrt{v_i}} - (1 + 2ik_i\widehat{f}_{ii})F(\mathbf{n}')\frac{\exp(ik_i r)}{r\sqrt{v_i}} = \\ = F(-\mathbf{n}')\frac{\exp(-ik_i r)}{r\sqrt{v_i}} - \widehat{S}_{ii}F(\mathbf{n}')\frac{\exp(ik_i r)}{r\sqrt{v_i}}\end{aligned} \tag{144.6}$$

(здесь введен, для удобства, лишний множитель $v_i^{-1/2}$ по сравнению с выражением (125.3)). Тогда, при принятых нами обозначениях амплитуд, волновая функция в канале f запишется в виде

$$\psi_f = 2ik_i\sqrt{m_f/m_i}\,\widehat{f}_{fi}F(\mathbf{n}')\frac{\exp(ik_f r)}{r\sqrt{v_i}} = \widehat{S}_{fi}F(\mathbf{n}')\frac{\exp(ik_f r)}{r\sqrt{v_f}}. \tag{144.7}$$

Поток в сходящихся волнах должен быть равен сумме потоков в расходящихся волнах во всех каналах; это требование выражает собой очевидное условие, что сумма вероятностей всех

возможных (упругого и неупругих) процессов, которые могут возникнуть при столкновении, должна быть равна единице. Благодаря введенным в знаменатели сферических волн множителям $\sqrt{v}$ скорость выпадает из плотностей потоков в них. Поэтому поставленное условие означает просто требование совпадения нормировок сходящейся и совокупности расходящихся волн. Оно выражается, следовательно, по-прежнему условием унитарности оператора рассеяния, понимаемого как матрица, в частности, и по номерам различных каналов. Для операторов $\widehat{f}_{fi}$ это условие выражается равенством

$$\widehat{f}_{fi} - \widehat{f}^{+}_{if} = 2i \sum_n k_n \widehat{f}_{fn} \widehat{f}^{+}_{in}, \tag{144.8}$$

аналогичным (125.7); индекс + означает здесь комплексное сопряжение и транспонирование по всем остальным (помимо номера канала) матричным индексам.

S-матрица диагональна по отношению к состояниям с определенными значениями величины орбитального момента l; соответствующие матричные элементы будем отличать индексом (l). Воздействовав операторами $\widehat{f}_{ii}$ и $\widehat{f}_{fi}$ на функцию (125.17), получим амплитуды упругих и неупругих процессов в виде

$$\begin{aligned} f_{ii} &= \frac{1}{2ik_i} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(S^{(l)}_{ii} - 1) P_l(\cos\theta), \\ f_{fi} &= \frac{1}{2i\sqrt{k_i k_f}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) S^{(l)}_{fi} P_l(\cos\theta). \end{aligned} \tag{144.9}$$

Соответствующие интегральные сечения

$$\sigma_{ii} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |1 - S^{(l)}_{ii}|^2, \quad \sigma_{fi} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |S^{(l)}_{fi}|^2. \tag{144.10}$$

Первая из этих формул совпадает с (142.3). Полное же сечение реакций σ_r (из входного канала i) есть сумма $\sigma_r = \sum'_f \sigma_{fi}$ по всем $f \neq i$. В силу унитарности S-матрицы имеем $\sum'_f |S_{fi}|^2 = 1 - |S_{ii}|^2$, и мы возвращаемся к формуле (142.4) для σ_r.

Симметрия процесса рассеяния по отношению к обращению времени (теорема взаимности) выражается равенством

$$\widehat{S}_{fi} = \widehat{S}_{i^* f^*}. \tag{144.11}$$

или, что то же:

$$\widehat{f}_{fi} = \widehat{f}_{i^* f^*}. \tag{144.12}$$

Здесь i^* и f^* обозначают состояния, отличающиеся от состояний i и f изменением знаков импульсов и проекций спинов частиц[1]); о них говорят как об *обращенных по времени* по отношению к состояниям i и f. Соотношения (144.11), (144.12) обобщают формулы (125.11), (125.12), относящиеся к упругому рассеянию[2]).

Равенство (144.12) приводит к следующему соотношению для сечений реакции:

$$d\sigma_{fi}/p_f^2 do_f = d\sigma_{i^*f^*}/p_i^2 do_{i^*}. \tag{144.13}$$

Оно выражает собой *принцип детального равновесия.*

Как было указано в § 126, в случае применимости теории возмущений в первом ее приближении, наряду с теоремой взаимности, имеет место также и дополнительное соотношение между амплитудами прямого и обратного (в буквальном смысле слова) процессов: $i \to f$ и $f \to i$. Это свойство, выражающееся равенством $f_{fi} = f^*_{if}$, имеет место (в том же приближении) и для неупругих процессов. Сечения при этом связаны равенством

$$d\sigma_{fi}/p_f^2 do_f = d\sigma_{if}/p_i^2 do_i. \tag{144.14}$$

Разница между переходами $i \to f$ и $i^* \to f^*$ исчезает, если рассматривать интегральные сечения, проинтегрированные по всем направлениям $\mathbf{p}_f$, просуммированные по направлениям спинов конечных частиц s_{1f}, s_{2f} и усредненные по направлениям импульса $\mathbf{p}_i$ и спинов s_{1i}, s_{2i} начальных частиц. Обозначим такое сечение через $\overline{\sigma}_{fi}$:

$$\overline{\sigma}_{fi} = \frac{1}{4\pi(2s_{1i}+1)(2s_{2i}+1)} \sum_{(m_s)} \int d\sigma_{fi} do_i;$$

сумма берется по проекциям спинов всех частиц; множитель же перед знаком сумм и интегралов связан с тем, что по величинам, относящимся к начальным частицам, производится не суммирование, а усреднение. Написав (144.13) в виде

$$p_i^2 d\sigma_{fi} do_{i^*} = p_f^2 d\sigma_{i^*f^*} do_f$$

и произведя указанные действия, получим искомое соотношение

$$g_i p_i^2 \overline{\sigma}_{fi} = g_f p_f^2 \overline{\sigma}_{if}; \tag{144.15}$$

[1]) Для сложных частиц (атом, атомное ядро) под «спином» надо понимать здесь полный собственный момент, составленный как из спинов, так и из орбитальных моментов внутренних движений составных частей.

[2]) Мы отвлекаемся здесь от множителя -1, который может возникнуть для столкновений частиц, обладающих спином (ср. (140.11)). Это обстоятельство не отражается, конечно, на соотношении (144.13) для сечений.

через g_i и g_f здесь обозначены величины

$$g_i = (2s_{1i}+1)(2s_{2i}+1), \quad g_f = (2s_{1f}+1)(2s_{2f}+1), \qquad (144.16)$$

определяющие числа возможных ориентаций спинов пары начальных и пары конечных частиц; эти числа называют *статистическими весами* состояний i и f.

Наконец, отметим следующее свойство амплитуд f_{fi}. Мы видели в предыдущем параграфе, что сечение реакции меняется при $p_i \to 0$ по закону $\sigma_{fi} \sim 1/p_i$ (при достаточно быстром убывании взаимодействия на больших расстояниях). Согласно формуле (144.4) это означает, что $f_{fi} \to \text{const}$ при $p_i \to 0$. В силу симметрии (144.12) отсюда следует, что f_{fi} стремится к постоянному пределу также и при $p_f \to 0$. Мы еще вернемся к этому свойству в § 147.

§ 145. Формулы Брейта и Вигнера

В § 134 было введено понятие о квазистационарных состояниях, как о состояниях, обладающих конечной, но сравнительно большой продолжительностью жизни. С широкой категорией таких состояний мы имеем дело в области ядерных реакций при не слишком больших энергиях, идущих через стадию образования *составного ядра*[1]).

Наглядная физическая картина происходящих при этом процессов заключается в том, что падающая на ядро частица, взаимодействуя с нуклонами ядра, «сливается» с ним, образуя составную систему, в которой привнесенная частицей энергия распределяется между многими нуклонами. Резонансные энергии соответствуют квазидискретным уровням этой составной системы. Большая (по сравнению с периодами движения нуклонов в ядре) продолжительность жизни квазистационарных состояний связана с тем, что в течение большей части времени энергия распределена между многими частицами, так что каждая из них обладает энергией, недостаточной для того, чтобы вылететь из ядра, преодолев притяжение остальных частиц. Лишь сравнительно редко на одной частице концентрируется достаточно большая для этого энергия. При этом распад составного ядра может произойти различными способами, отвечающими различным возможным каналам реакции[2]).

[1]) Представление о составном ядре было выдвинуто *Н. Бором* (1936).

[2]) В число конкурирующих процессов входит также радиационный захват падающей частицы, при котором возбужденное составное ядро переходит в свое основное состояние, испуская γ-квант. Этот процесс тоже «медленен» ввиду сравнительно малой вероятности излучательного перехода.

Описанный характер таких столкновений позволяет утверждать, что возможность неупругих процессов в них не сказывается на потенциальной части амплитуды упругого рассеяния, не связанной со свойствами составного ядра (см. § 134); они меняют лишь величину резонансной части амплитуды упругого рассеяния. По той же причине амплитуды процессов неупругого рассеяния, происходящих через стадию образования составного ядра, имеют чисто резонансный характер. При этом резонансные знаменатели всех амплитуд, связанные с обращением в нуль коэффициента при сходящейся волне при $E = E_0 - i\Gamma/2$, сохраняют свой прежний вид $(E - E_0 + i\Gamma/2)$, где Γ по-прежнему определяет полную вероятность распада (любого) данного квазистационарного состояния составного ядра.

Эти соображения, вместе с условием унитарности, которому должны удовлетворять амплитуды рассеяния, достаточны для установления их вида.

Вычисления удобно производить в симметричном виде, перенумеровав все возможные каналы распада составного ядра и не фиксируя заранее, который из них будет являться для данной реакции входным (индексы, указывающие номер канала, будем обозначать буквами a, b, c,...). Далее, будем рассматривать парциальные амплитуды рассеяния, отвечающие тому значению l, которым обладает данное квазистационарное состояние [1]). В соответствии со сказанным выше будем искать эти амплитуды в виде

$$f_{ab}^{(l)} = \frac{1}{2ik_a}(e^{2i\delta_a} - 1)\delta_{ab} - \frac{1}{2\sqrt{k_a k_b}} e^{i(\delta_a+\delta_b)} \frac{\Gamma M_{ab}}{E - E_0 + (1/2)i\Gamma} \quad (145.1)$$

(индекс l у постоянных δ_a и M_{ab} для упрощения записи опускаем). Первый член здесь присутствует лишь при $a = b$; он представляет собой амплитуду потенциального упругого рассеяния в канале a (постоянные δ_a совпадают с фигурирующими в формуле (134.12) фазами $\delta_l^{(0)}$). Второй же член в (145.1) отвечает резонансным процессам. Форма записи коэффициента при резонансном множителе в этом члене выбрана так, чтобы упростить результат применения условий унитарности (см. ниже).

Поскольку мы рассматриваем рассеяние при заданном значении абсолютной величины орбитального момента, т. е. величины, не меняющей знака при обращении времени, теорема взаимности (симметрия по отношению к обращению времени) выражается просто симметричностью амплитуд $f_{ab}^{(l)}$ по индексам a, b.

[1]) Мы будем отвлекаться сначала от усложняющего влияния спинов участвующих в процессе частиц.

Отсюда следует, что должны быть симметричными также и коэффициенты M_{ab} ($M_{ab} = M_{ba}$).

Условия унитарности для амплитуд $f_{ab}^{(l)}$ гласят:

$$\operatorname{Im} f_{ab}^{(l)} = \sum_c k_c f_{ac}^{(l)} f_{bc}^{(l)*} \tag{145.2}$$

(ср. (144.8)). Подставив сюда выражения (145.1), получим после простого вычисления

$$\frac{M_{ab}^*}{E - E_0 - (1/2)i\Gamma} - \frac{M_{ab}}{E - E_0 + (1/2)i\Gamma} = \frac{i\Gamma \sum_c M_{ac} M_{bc}^*}{(E - E_0)^2 + (1/4)\Gamma^2}.$$

Для того чтобы это равенство выполнялось тождественно при произвольной энергии E, прежде всего должно быть $M_{ab} = M_{ab}^*$, (т. е. величины M_{ab} вещественны. После этого найдем, что

$$M_{ab} = \sum_c M_{ac} M_{bc}, \tag{145.3}$$

т. е. матрица коэффициентов M_{ab} совпадет со своим квадратом.

Симметричная вещественная матрица M_{ab} путем надлежащего линейного ортогонального преобразования U может быть приведена к диагональному виду. Обозначив диагональные элементы (собственные значения) матрицы через $M^{(\alpha)}$, напишем это преобразование в виде

$$\sum_{a,b} U_{\alpha a} U_{\beta b} M_{ab} = M^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta},$$

причем коэффициенты преобразования удовлетворяют соотношениям ортогональности

$$\sum_c U_{\alpha c} U_{\beta c} = \delta_{\alpha\beta}. \tag{145.4}$$

Обратно

$$M_{ab} = \sum_\alpha U_{\alpha a} U_{\alpha b} M^{(\alpha)}. \tag{145.5}$$

Соотношения (145.3) приводят для собственных значений $M^{(\alpha)}$ к условиям $M^{(\alpha)} = (M^{(\alpha)})^2$, откуда следует, что эти значения могут быть равны лишь 0 или 1. Если из всех $M^{(\alpha)}$ отлично от нуля лишь одно (пусть $M^{(1)} = 1$), то из (145.5) имеем

$$M_{ab} = U_{1a} U_{1b}, \tag{145.6}$$

т. е. все элементы матрицы M_{ab} выражаются через набор величин U_{1a} ($a = 1, 2, \ldots$). Если же отличны от нуля несколько значений $M^{(\alpha)}$, то элементы M_{ab} представляются в виде сумм членов, выражающихся через различные наборы U_{1a}, U_{2a},... величин, связанных друг с другом лишь соотношениями ортогональности, а в остальном независимых. Такой случай соответствовал бы случайному вырождению, когда одному и тому же квазидискретному уровню энергии отвечает несколько различных квазистационарных состояний составного ядра [1]). Отбрасывая эти не представляющие интереса случаи, т. е. рассматривая невырожденные уровни, мы приходим, следовательно, к выводу, что элементы матрицы M_{ab} представляют собой произведения величин, каждая из которых зависит от номера лишь одного из каналов.

Введя обозначение

$$|U_{1a}| = \sqrt{\Gamma_a/\Gamma},$$

перепишем формулу (145.6) в виде

$$M_{ab} = \pm\sqrt{\Gamma_a\Gamma_b}/\Gamma \tag{145.7}$$

(знак M_{ab} зависит от знаков U_{1a} и U_{1b} и остается неопределенным). В силу равенства $\sum U_{1c}U_{1c} = 1$ введенные таким образом величины Γ_a удовлетворяют соотношению

$$\sum_a \Gamma_a = \Gamma. \tag{145.8}$$

Их называют *парциальными ширинами* различных каналов. Формулы (145.1), (145.7), (145.8) устанавливают искомый общий вид амплитуд рассеяния.

Перепишем теперь окончательные формулы, фиксируя один из каналов как входной [2]). Парциальную ширину этого канала обозначим как Γ_e (*упругая ширина*), а ширины, отвечающие различным реакциям, — как Γ_{r_1}, Γ_{r_2},...

Полная амплитуда упругого рассеяния

$$f_e(\theta) = f^{(0)}(\theta) - \frac{2l+1}{2k}\frac{\Gamma_e}{E - E_0 + (1/2)i\Gamma}e^{2i\delta_l^{(0)}}P_l(\cos\theta), \tag{145.9}$$

[1]) Это в особенности ясно видно в случае, когда все $M^{(\alpha)} = 1$. Из (145.4), (145.5) следует, что тогда и $M_{ab} = \delta_{ab}$, т. е. переходы между различными каналами вообще отсутствуют. Другими словами, этот случай соответствовал бы нескольким независимым квазидискретным состояниям, каждое из которых осуществляется при упругом рассеянии в одном из каналов.

[2]) Эти формулы были впервые получены *Брейтом* и *Вигнером* (*G. Breit, E. Wigner*, 1936).

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор падающей частицы, а $f^{(0)}$ — амплитуда потенциального рассеяния. Эта формула отличается от выражения (134.12) заменой Γ в числителе резонансного члена на меньшую величину Γ_e.

Амплитуды неупругих процессов имеют, как уже указывалось, чисто резонансный характер. Дифференциальные сечения:

$$d\sigma_{r_a} = \frac{(2l+1)^2}{4k^2}\frac{\Gamma_e\Gamma_{r_a}}{(E-E_0)^2+(1/4)\Gamma^2}[P_l(\cos\theta)]^2 do, \tag{145.10}$$

а интегральные сечения:

$$\sigma_{r_a} = (2l+1)\frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e\Gamma_{r_a}}{(E-E_0)^2+(1/4)\Gamma^2}. \tag{145.11}$$

Суммарное сечение всех возможных неупругих процессов

$$\sigma_r = (2l+1)\frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e\Gamma_r}{(E-E_0)^2+(1/4)\Gamma^2}, \tag{145.12}$$

где $\Gamma_r = \Gamma - \Gamma_e$ — полная «неупругая ширина» уровня.

Представляет также интерес значение сечения реакций, проинтегрированное по области энергий вокруг резонансного значения $E = E_0$. Поскольку σ_r быстро падает при удалении от резонанса, интегрирование по $E - E_0$ можно распространить от $-\infty$ до ∞, и мы получим

$$\int \sigma_r dE = (2l+1)\frac{2\pi^2}{k^2}\frac{\Gamma_e\Gamma_r}{\Gamma}. \tag{145.13}$$

При рассеянии медленных нейтронов (длина волны велика по сравнению с размерами ядра) существенно лишь s-рассеяние и амплитуда потенциального рассеяния сводится к вещественной постоянной $-\alpha$. Вместо (134.14) имеем теперь

$$f_e = -\alpha - \frac{\Gamma_e}{2k(E-E_0+(1/2)i\Gamma)}. \tag{145.14}$$

Полное сечение упругого рассеяния равно

$$\sigma_e = 4\pi\alpha^2 + \frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e^2 + 4\alpha k\Gamma_e(E-E_0)}{(E-E_0)^2+(1/4)\Gamma^2}. \tag{145.15}$$

Член $4\pi\alpha^2$ можно назвать сечением потенциального рассеяния. Мы видим, что в резонансной области имеет место интерференция между потенциальным и резонансным рассеяниями. Лишь в непосредственной близости уровня ($E - E_0 \sim \Gamma$) может оказаться возможным пренебречь амплитудой α (напомним, что $|\alpha k| \ll 1$), и тогда формула для сечения упругого рассеяния медленных нейтронов принимает вид

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e^2}{(E-E_0)+(1/4)\Gamma^2}. \tag{145.16}$$

Полное сечение как упругого, так и неупругого рассеяний при этом равно

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_r = \frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e\Gamma}{(E-E_0)^2 + (1/4)\Gamma^2}. \qquad (145.17)$$

В условиях, когда можно пренебречь потенциальным рассеянием, сечения σ_e, σ_{r_a} можно представить в виде

$$\sigma_e = \sigma_t\frac{\Gamma_e}{\Gamma}, \quad \sigma_{r_a} = \sigma_t\frac{\Gamma_{r_a}}{\Gamma}.$$

Величину σ_t — сумму сечений всех возможных резонансных процессов — можно при этом рассматривать как сечение образования составного ядра. Сечения же различных упругого и неупругих процессов получаются умножением σ_t на относительные вероятности того или иного распада составного ядра, которые даются отношениями соответствующих парциальных ширин к полной ширине уровня. Возможность такого представления сечений возникла как следствие факторизации (распадения на множители) коэффициентов M_{ab} в числителях амплитуд рассеяния. Оно соответствует физической картине процесса столкновения, как происходящего в две стадии: образования составного ядра в определенном квазистационарном состоянии и его распада по тому или иному каналу [1]).

Как уже было указано в § 134, область применимости рассматриваемых формул ограничивается лишь требованием, чтобы разность $|E-E_0|$ была мала по сравнению с расстоянием D между соседними квазидискретными уровнями составного ядра (с одинаковыми значениями момента). Там же, однако, было указано, что в таком виде эти формулы не допускают перехода к пределу $E \to 0$, вопрос о котором возникает, если значение $E = 0$ находится в резонансной области. В этом случае формулы должны быть видоизменены путем замены энергии E_0 на некоторую связанную с ней постоянную ε_0 и упругой ширины Γ_e на $\gamma_e\sqrt{E}$; неупругая же ширина Γ_r должна по-прежнему рассматриваться как постоянная (*H. A. Bethe, G. Placzek*, 1937) [2]).

[1]) Мы проводили выше все вычисления, имея в виду реакции вида $a+X = b+Y$, в которых из двух первоначальных частиц (ядро + падающая частица) возникают снова две частицы. Это предположение, однако, не имеет фундаментального значения, как ясно из физического характера полученных результатов. Формулы вида (145.11) для интегральных сечений справедливы и для реакций с вылетом из ядра более одной частицы.

[2]) Существенно, что для неупругих процессов, возможных при малых энергиях (например, радиационного захвата), значение $E = 0$ не является пороговым. Для парциальных ширин Γ_{r_a} потребовалась бы замена, аналогичная указанной для Γ_e замены, при энергиях, близких к порогу данной реакции, ниже которого она вообще невозможна.

В результате этой замены неупругое сечение (145.12) будет возрастать при $E \to 0$ как $1/\sqrt{E}$ в согласии с общей теорией неупругого рассеяния медленных частиц (см. § 143).

Учет спинов сталкивающихся частиц приводит, в общем случае, к довольно громоздким формулам. Мы ограничимся наиболее простым, но важным случаем рассеяния медленных нейтронов, когда в рассеянии участвуют лишь орбитальные моменты $l = 0$. Спин составного ядра получается при этом сложением спина i ядра-мишени со спином $s = 1/2$ нейтрона, т. е. может иметь значения $j = i \pm 1/2$ (предполагаем, что $i \neq 0$; в противном случае никакого изменения в формулах вообще не происходит). Каждый квазидискретный уровень составного ядра относится к одному определенному значению j. Поэтому сечение реакции получится умножением выражения (145.12) (с $l = 0$) на вероятность $g(j)$ системе ядро + нейтрон иметь нужное значение j — то, для которого имеется резонансный уровень.

Будем считать, что спины нейтронов и ядер мишени ориентированы беспорядочным образом. Всего имеется $(2i + 1) \times (2s + 1) = 2(2i + 1)$ возможных ориентаций пары спинов $\mathbf{i}$ и $\mathbf{s}$. Из них заданному значению j суммарного момента соответствует $(2j+1)$ ориентаций. Считая все ориентации равновероятными, найдем, что вероятность данного значения j равна

$$g(j) = \frac{2j + 1}{2(2i + 1)}. \tag{145.18}$$

Аналогичным образом должна быть изменена формула для сечения упругого рассеяния. При этом надо учесть, что в потенциальном рассеянии участвуют оба значения j. Поэтому множитель $g(j)$ (с j, соответствующим резонансному уровню) должен быть введен во второй член в (145.15), а член $4\pi\alpha^2$ должен быть заменен суммой $\sum_j g(j) \cdot 4\pi\alpha^{(j)2}$.

Тот факт, что резонансные реакции идут через стадию образования составного ядра, находящегося в определенном квазистационарном состоянии, позволяет высказать некоторые общие соображения по поводу угловых распределений продуктов этих реакций. Каждое квазистационарное состояние обладает, наряду с другими своими характеристиками, определенной четностью. Той же четностью будет поэтому обладать и система частиц $(b + Y)$, образовавшихся при распаде составного ядра. Это значит, что волновая функция этой системы, а тем самым и амплитуды реакций, при инверсии системы координат могут лишь умножаться на ± 1; квадраты же амплитуд, т. е. сечения, остаются, следовательно, при этом неизменными. Инверсия координат означает (в системе центра инерции частиц) замену

$\theta \to \pi - \theta$, $\varphi \to \pi + \varphi$ для полярного угла и азимута, определяющих направление рассеяния. Угловое распределение продуктов реакции должно, следовательно, обладать инвариантностью по отношению к этой замене. В частности, после усреднения по направлениям спинов всех участвующих в реакции частиц, сечение зависит только от одного угла рассеяния θ. Распределение по этому углу должно быть симметричным по отношению к замене $\theta \to \pi - \theta$, т. е. угловое распределение (в системе центра инерции) симметрично по отношению к плоскости, перпендикулярной к направлению сталкивающихся частиц [1]).

Вследствие очень большого числа густо расположенных уровней составного ядра детальный энергетический ход сечений различных процессов рассеяния очень сложен. Эта сложность затрудняет, в частности, обнаружение каких-либо систематических изменений в свойствах сечений при переходе от одних ядер к другим. В связи с этим имеет смысл рассмотрение хода сечений без деталей резонансной структуры, усредненных по энергетическим интервалам, большим по сравнению с расстояниями между уровнями. При таком рассмотрении мы отказываемся также и от различения между разными типами неупругих процессов, а все рассеяние делим лишь — в указанном ниже смысле — на «упругое» и «неупругое» [2]).

Для уяснения смысла производимых усреднений снова отвлечемся от связанных со спинами усложнений и рассмотрим парциальные сечения рассеяния с $l = 0$.

Согласно формулам (142.7)

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2}|S-1|^2, \quad \sigma_r = \frac{\pi}{k^2}(1-|S|^2), \quad \sigma_t = \frac{\pi}{k^2}\cdot 2(1-\mathrm{Re}\ S), \tag{145.19}$$

сечения упругого и неупругого рассеяний, а с ними и полное сечение выражаются через одну и ту же величину S (индексы (0) для краткости опускаем). При усреднении по энергетическому интервалу полное сечение, зависящее от S линейно, выразится через среднее значение S согласно

$$\overline{\sigma}_t = \frac{\pi}{k^2}\cdot 2(1-\mathrm{Re}\ \overline{S}) \tag{145.20}$$

(медленно меняющийся множитель k^{-2} оставляем незатронутым усреднением). В качестве же «упругого» сечения в усредненной

[1]) Для бесспиновых частиц дифференциальное сечение реакции было бы пропорционально просто $[P_l(\cos\theta)]^2$ и указанная симметрия очевидна.

[2]) Излагаемый ниже способ усреднения (для перехода к так называемой оптической модели ядерного рассеяния) предложен *Вейсскопфом, Портером* и *Фешбахом* (*V. F. Weisskopf, C. E. Porter, H. Feshbach*, 1954).

картине введем величину

$$\overline{\sigma}_e^{\,\mathrm{opt}} = (\pi/k^2)|\overline{S} - 1|^2, \tag{145.21}$$

не совпадающую, вообще говоря, со средним значением $\overline{\sigma}_e$. Другими словами, мы определяем упругое рассеяние, произведя предварительное усреднение амплитуды в расходящейся волне Se^{ikr}/r. При таком определении упругое рассеяние волнового пакета оставляет неизменной его форму; можно сказать, что сечение (145.21) относится к «когерентной» части рассеяния. Это значит, что из упругого рассеяния исключена та его часть, которая осуществляется через стадию образования составного ядра: при возникновении длительно существующего составного ядра и последующем его распаде специфика падающего волнового пакета, естественно, теряется. «Неупругое» же сечение в усредненной модели определяем теперь естественным образом как разность $\overline{\sigma}_a^{\,\mathrm{opt}} = \overline{\sigma}_t - \overline{\sigma}_e^{\,\mathrm{opt}}$, т. е.

$$\overline{\sigma}_a^{\,\mathrm{opt}} = (\pi/k^2)(1 - |\overline{S}|^2). \tag{145.22}$$

Сюда отнесены, таким образом, не только различные неупругие процессы, но и та часть упругого рассеяния, которая идет с образованием промежуточного составного ядра.

Легко видеть, что указанное истолкование правильно отражает ситуацию, имеющую место в предельных случаях, и потому имеет разумный интерполяционный характер.

В той области низких энергий, где мы имеем дело с хорошо разрешенными резонансами ($\Gamma \ll D$), вблизи каждого уровня S дается формулой

$$S = \left(1 - \frac{i\Gamma_e}{E - E_0 + (1/2)i\Gamma}\right) \exp(2i\delta^{(0)}).$$

Усредняя это выражение, получим

$$\overline{S} = (1 - \pi\overline{\Gamma}_e/D) \exp(2i\delta^{(0)}), \tag{145.23}$$

где $\overline{\Gamma}_e$ и D — средняя (по уровням, содержащимся в данном интервале энергий) упругая ширина и среднее расстояние между уровнями; медленно меняющуюся функцию $\delta^{(0)}(E)$ можно при усреднении считать постоянной. Отсюда находим

$$\overline{\sigma}_a^{\,\mathrm{opt}} = (\pi/k^2)(2\pi\overline{\Gamma}_e/D), \tag{145.24}$$

где опущены малые члены $\sim (\Gamma/D)$ [1]. Это выражение действительно совпадает со средним значением сечения (145.17), соответствующего, как было указано, образованию составного ядра.

[1]) Такого же порядка были бы и члены, которые возникли бы в результате учета в области вблизи одного уровня влияния других уровней.

По мере увеличения энергии возбуждения составного ядра расстояния между его уровнями уменьшаются, а вероятности распада (тем самым и полные ширины уровней) возрастают, так что уровни начинают перекрываться (самое понятие квазидискретных уровней при этом в значительной степени теряет свой смысл). В результате нерегулярности хода функции $S(E)$ сглаживаются, так что разница между точной и усредненной функциями становится малой, и потому сечение (145.22) совпадает с σ_r из (145.19). Это находится в соответствии с тем, что при высоких энергиях распад составного ядра через входной канал не играет никакой роли по сравнению с многочисленными другими возможными при таких энергиях способами распада; поэтому в этой области все процессы, идущие с образованием составного ядра, можно считать неупругими.

Таким образом, в усредненной картине рассеяние снова определяется одной величиной ($\overline{S}$), являющейся теперь плавной функцией энергии. В так называемой *оптической модели* для вычисления этой функции рассеивающие свойства ядра аппроксимируются силовым полем с комплексным потенциалом. Наличие у потенциала мнимой части приводит к тому, что наряду с упругим рассеянием имеется также и поглощение частиц. Это поглощение, сечение которого дается выражением (145.22), и отождествляется с «неупругим» рассеянием в усредненной картине.

§ 146. Взаимодействие в конечном состоянии при реакциях

Взаимодействие между частицами, возникающими в результате какой-либо реакции, может оказать существенное влияние на их энергетическое и угловое распределение. Естественно, что это влияние должно быть особенно заметным в тех случаях, когда мала относительная скорость взаимодействующих частиц. С таким явлением мы имеем дело, например, в ядерных реакциях, сопровождающихся вылетом двух или более нуклонов, причем эффект связан с ядерными силами, действующими между свободными нуклонами [1]).

Пусть $\mathbf{p}_0$ — импульс центра инерции пары вылетающих нуклонов, а $\mathbf{p}$ — импульс их относительного движения. Предположим, что $p \ll p_0$, а потому и относительная энергия $E = p^2/m$

[1]) Излагаемые ниже результаты были получены *А. Б. Мигдалом* (1950) и независимо *Ватсоном* (*K. M. Watson*, 1952).

(m — масса нуклона) мала по сравнению с энергией движения центра инерции $E_0 = p_0^2/4m$. В то же время предположим, что энергия E_0 велика по сравнению с энергией ε уровня (истинного или виртуального), которым обладает система двух нуклонов. Другими словами, «медленным» предполагается лишь относительное движение нуклонов, сами же они являются «быстрыми».

Вероятность реакции пропорциональна квадрату модуля волновой функции образующихся частиц, когда они находятся в «зоне реакции», т. е. на расстояниях друг от друга порядка радиуса a действия ядерных сил (ср. аналогичные соображения в § 143 по отношению к первичным частицам). В данном случае наша цель заключается в определении зависимости вероятности реакции лишь от характеристик относительного движения одной пары нуклонов. Поэтому достаточно рассматривать лишь волновую функцию $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ этого движения, так что вероятность образования пары нуклонов с относительным импульсом в интервале d^3p есть

$$dw_{\mathbf{p}} = \text{const} \cdot |\psi_{\mathbf{p}}(a)|^2 d^3p. \tag{146.1}$$

Как было показано в § 136, для нахождения вероятности перехода системы при рассеянии в состояние с определенным направлением движения надо пользоваться в качестве волновых функций конечного состояния функциями $\psi_{\mathbf{p}}^{(-)}$, содержащими (на бесконечности), наряду с плоской волной, лишь сходящуюся волну; эти функции должны быть нормированы на δ-функцию от импульса. Кроме того, функции $\psi_{\mathbf{p}}^{(-)}$ непосредственно получаются (путем комплексного сопряжения и изменения знака $\mathbf{p}$) из функций $\psi_{\mathbf{p}}^{(+)}$, содержащих на бесконечности расходящиеся сферические волны, т. е. соответствующих задаче о взаимном рассеянии двух частиц. При подстановке в (146.1) это различие вообще несущественно, так что можно понимать под $\psi_{\mathbf{p}}$ в (146.1) функции $\psi_{\mathbf{p}}^{(+)}$, и, таким образом, задача сводится к уже рассматривавшейся нами задаче о резонансном рассеянии медленных частиц.

Хотя истинный вид функции $\psi_{\mathbf{p}}$ в области $r \sim a$ неизвестен, но для определения зависимости вероятности от энергии E достаточно рассмотреть эту функцию на расстояниях $r \gtrsim 1/k \gg a$ (где $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$; предполагается, что $ak \ll 1$), продлив затем ее, по порядку величины, к расстояниям $r \sim a$[1]). При этом

[1]) Допустимость такой процедуры связана с тем, что в области $r \ll 1/k$ в уравнении Шредингера, определяющем функцию $\psi_{\mathbf{p}}$, можно пренебречь энергией E. Поэтому зависимость функции ψ от E в этой области полностью определяется ее «сшивкой» с функцией в области $r \sim 1/k$.

основной вклад в $\psi_{\mathbf{p}}$ дает сферическая волна (содержащая множитель $1/r$). Эта волна представляет собой совокупность парциальных волн с различными значениями l, амплитуды которых являются соответствующими амплитудами рассеяния. Для определения квадрата $|\psi_{\mathbf{p}}(a)|^2$ достаточно при этом ограничиться лишь s-волной, поскольку при малых энергиях амплитуды рассеяния с $l \neq 0$ относительно малы. Согласно формуле (133.7) имеем, таким образом,

$$\psi_{\mathbf{p}} \sim \frac{1}{\varkappa + ik} \frac{e^{ikr}}{r}, \tag{146.2}$$

где $\varkappa = \sqrt{m|\varepsilon|}/\hbar$, а ε есть энергия связанного (или виртуального) состояния системы двух нуклонов [1]). Подставив это выражение в (146.1), получим

$$dw_{\mathbf{p}} = \text{const} \cdot \frac{d^3p}{E + |\varepsilon|}. \tag{146.3}$$

Таким образом, распределение по направлениям импульса (в системе центра инерции двух нуклонов) изотропно.

Распределение же по энергиям относительного движения дается формулой

$$dw_E = \text{const} \cdot \frac{\sqrt{E}\, dE}{E + |\varepsilon|}. \tag{146.4}$$

Мы видим, что взаимодействие нуклонов приводит к появлению в области малых E максимума в распределении (при $E \sim |\varepsilon|$ [2]).

Малым значениям относительного импульса ($p \ll p_0$) отвечают в лабораторной системе координат малые углы θ между импульсами обоих нуклонов. Поэтому наличию максимума в распределении по E соответствует в лабораторной системе угловая корреляция между направлениями вылета нуклонов, проявляющаяся в повышенной вероятности малых значений θ.

---

[1]) Мы имеем здесь в виду пару np с параллельными или антипараллельнымн спинами, или пару nn с антипараллельными спинами. В случае же пары pp ситуация осложняется кулоновым отталкиванием; этот случай должен рассматриваться на основе теории, изложенной в § 138.

[2]) Строго говоря, от E могут зависеть (через посредство остальных частей волновой функции всей системы продуктов реакции) также и постоянные коэффициенты в формулах (146.3), (146.4). Эта зависимость, однако, слабая — как функция от E этот коэффициент заметно меняется лишь на протяжении всего интервала энергий ($\sim E_0$), которую может приобрести в данной реакции пара нуклонов. Поэтому для распределения в области $E \ll E_0$ этой зависимостью можно пренебречь по сравнению с сильной зависимостью, характеризуемой формулой (146.4).

Пусть $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$ — импульсы нуклонов в лабораторной системе. Тогда

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)$$

(напомним, что приведенная масса двух одинаковых частиц есть $m/2$). Перемножив векторно эти два равенства, получим $[\mathbf{p}_0\mathbf{p}] = [\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2]$; при $p \ll p_0$ отсюда имеем

$$p_0 p_\perp = p_1 p_2 \sin\theta \approx \frac{p_0^2}{4}\theta,$$

или $\theta = 4p_\perp/p_0$, где $p_\perp$ — поперечная (по отношению к направлению $\mathbf{p}_0$) компонента вектора $\mathbf{p}$, а θ — малый угол между направлениями $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$. Переписав формулу (146.3) в виде

$$dw_{\mathbf{p}} = \text{const} \cdot \frac{2\pi p_\perp dp_\perp dp_\parallel}{(1/m)(p_\perp^2 + p_\parallel^2) + |\varepsilon|}$$

и проинтегрировав по $dp_\parallel$, найдем распределение вероятностей по углу θ. Ввиду быстрой сходимости интеграла интегрирование можно распространить по области от $-\infty$ до ∞, и окончательно находим

$$dw_\theta = \text{const} \cdot \frac{\theta\, d\theta}{\sqrt{\theta^2 + 4|\varepsilon|/E_0}}. \tag{146.5}$$

Отнесенное к элементу телесного угла $do \approx 2\pi\theta\, d\theta$ угловое распределение имеет максимум при $\theta \sim \sqrt{|\varepsilon|/E_0}$.

§ 147. Поведение сечений вблизи порога реакции

Если сумма внутренних энергий продуктов реакции превышает таковую у первоначальных частиц, то реакция имеет *порог*: она может иметь место, лишь если кинетическая энергия E сталкивающихся частиц (в системе центра инерции) превышает определенное, пороговое, значение $E_{\text{п}}$. Рассмотрим характер энергетической зависимости сечения реакции вблизи ее порога. При этом будем считать, что в результате реакции образуются снова всего две частицы (реакция типа $A + B = A' + B'$).

Вблизи порога относительная скорость v' образовавшихся частиц мала. Такая реакция является обратной по отношению к реакции, в которой мала скорость сталкивающихся частиц. Зависимость ее сечения от v' может быть поэтому легко найдена с помощью принципа детального равновесия (144.13) по известной энергетической зависимости реакции, для которой v' было

бы скоростью во входном канале (§ 143). В широкой категории реакций, когда между частицами A' и B' нет кулонова взаимодействия (таковы, например, ядерные реакции с образованием медленного нейтрона), мы находим, таким образом, что сечение реакции пропорционально $v'^2(1/v')$, т. е. [1])

$$\sigma_r \propto v'. \tag{147.1}$$

Тем самым мы находим и зависимость сечения от энергии сталкивающихся частиц: скорость v', а с ней и сечение реакции пропорциональны корню из разности $E - E_{\text{п}}$:

$$\sigma_r = A\sqrt{E - E_{\text{п}}}. \tag{147.2}$$

Амплитуды рассеяния по различным каналам связаны друг с другом соотношениями унитарности. Благодаря этой связи открытие нового канала приводит к появлению определенных особенностей в энергетических зависимостях сечений также и других процессов, в том числе упругого рассеяния (*E. Wigner*, 1948; *А. И. Базь*, 1957; *G. Breit*, 1957). Для выяснения происхождения и характера этого явления рассмотрим простейший случай, когда ниже порога реакции возможно лишь упругое рассеяние.

Вблизи порога частицы A' и B' образуются в состоянии с орбитальным моментом $l = 0$ (именно этому и соответствует закон (147.2)). Если участвующие в реакции частицы не имеют спина, то орбитальный момент сохраняется, и потому система частиц $A + B$ тоже находится в s-состоянии. Согласно (142.7) парциальное сечение реакции для $l = 0$ связано с элементом S-матрицы, соответствующим упругому рассеянию, формулой

$$\sigma_r^{(0)} = \frac{\pi}{k^2}(1 - |S_0|^2), \tag{147.3}$$

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор сталкивающихся частиц. Приравняв (147.2) и (147.3), найдем, что выше порога реакции, вблизи от него, модуль $|S_0|$ с точностью до величин порядка $\sqrt{E - E_{\text{п}}}$ равен

$$|S_0| = 1 - \frac{k_{\text{п}}^2}{2\pi}A\sqrt{E - E_{\text{п}}}, \quad E > E_{\text{п}}, \tag{147.4}$$

где $k_{\text{п}} = \sqrt{2mE_{\text{п}}}/\hbar$ (m — приведенная масса частиц A и B). В области ниже порога имеется лишь упругое рассеяние, так что

$$|S_0| = 1, \quad E < E_{\text{п}}. \tag{147.5}$$

[1]) Отмеченное в конце § 144 постоянство предела, к которому стремится амплитуда f_{fi} при $p_f \to 0$, как раз соответствует этому результату — сечение (144.4) пропорционально p_f.

Но амплитуда рассеяния, а с нею и S_0, должны быть аналитическими функциями во всей области изменения энергии. Такая функция, принимающая значения (147.4) и (147.5) выше и ниже порога, дается с той же точностью формулой

$$S_0 = e^{2i\delta_0}\left(1 - \frac{k_{\text{п}}^2}{2\pi} A\sqrt{E - E_{\text{п}}}\right), \tag{147.6}$$

где δ_0 — постоянная (при $E < E_{\text{п}}$ корень $\sqrt{E - E_{\text{п}}}$ становится мнимым и модуль стоящего в скобках выражения отличается от единицы лишь на величину более высокого порядка малости).

При всех же $l \neq 0$ неупругое рассеяние отсутствует, так что

$$S_l = e^{2i\delta_l}, \quad l \neq 0, \tag{147.7}$$

причем в области вблизи порога фазы δ_l следует положить равными их значению при $E = E_{\text{п}}$ [1]).

Подставив полученные значения S_l в формулу (142.2), найдем следующее выражение для амплитуды рассеяния вблизи порога реакции:

$$f(\theta, E) = f_{\text{п}}(\theta) - \frac{k_{\text{п}}}{4\pi i} A\sqrt{E - E_{\text{п}}}\, e^{2i\delta_0}, \tag{147.8}$$

где $f_{\text{п}}(\theta)$ — амплитуда рассеяния при $E = E_{\text{п}}$. Отсюда дифференциальное сечение рассеяния

$$\frac{d\sigma}{do} = |f_{\text{п}}(\theta)|^2 + \frac{k_{\text{п}}}{2\pi} A\sqrt{E - E_{\text{п}}} \quad \operatorname{Im}\{f_{\text{п}}(\theta) e^{-2i\delta_0}\} \text{ при } E > E_{\text{п}},$$

$$\frac{d\sigma}{do} = |f_{\text{п}}(\theta)|^2 - \frac{k_{\text{п}}}{2\pi} A\sqrt{E - E_{\text{п}}} \quad \operatorname{Re}\{f_{\text{п}}(\theta) e^{-2i\delta_0}\} \text{ при } E < E_{\text{п}}.$$

Представив амплитуду $f_{\text{п}}$ в виде $|f_{\text{п}}|e^{i\alpha(\theta)}$, запишем окончательно этот результат в форме

$$\frac{d\sigma}{do} = |f_{\text{п}}(\theta)|^2 - \frac{k_{\text{п}}}{2\pi} A|f_{\text{п}}(\theta)|\sqrt{|E - E_{\text{п}}|} \begin{cases} \sin(2\delta_0 - \alpha), & E > E_{\text{п}}, \\ \cos(2\delta_0 - \alpha), & E < E_{\text{п}}. \end{cases} \tag{147.9}$$

В зависимости от того, находится ли угол $2\delta_0 - \alpha$ в 1-м, 2-м, 3-м или 4-м квадранте, описываемая этой формулой энергетическая зависимость сечения имеет вид, изображенный на рис. 50 *а, б, в* или *г*. Во всех случаях мы имеем две ветви, лежащие по обе стороны от общей вертикальной касательной.

При интегрировании выражений (147.9) по do в интегралы от вторых членов отличный от нуля вклад дает только изотропная часть амплитуды $f_{\text{п}}(\theta)$ — парциальная амплитуда упругого

[1]) Поскольку функции $\delta_l(E)$ вещественны как при $E > E_{\text{п}}$, так и при $E < E_{\text{п}}$, они разлагаются по целым степеням разности $E - E_{\text{п}}$.

s-рассеяния: $(e^{2i\delta_0}-1)/(2ik_{\text{п}})$. В результате получим для полного сечения упругого рассеяния вблизи порога следующее выражение:

$$\sigma = \sigma_{\text{п}} - 2A\sqrt{|E-E_{\text{п}}|}\begin{cases}\sin^2\delta_0 & \text{при} \quad E > E_{\text{п}},\\ \sin\delta_0\cos\delta_0 & \text{при} \quad E < E_{\text{п}}.\end{cases} \tag{147.10}$$

Эта зависимость имеет вид *а* или *б* на рис. 50 соответственно при положительном или отрицательном знаке $\sin\delta_0\cos\delta_0$.

Таким образом, существование порога реакции приводит к появлению характерной особенности в энергетической зависимости сечения упругого рассеяния. Наличие спина у частиц меняет, разумеется, количественные формулы, но общий характер явления остается тем же[1]). Если ниже порога возможны, наряду с упругим рассеянием, также и другие реакции, то аналогичные особенности появляются и в их сечениях. Все они имеют при $E = E_{\text{п}}$ особенность, вблизи которой являются линейными функциями корня $\sqrt{|E-E_{\text{п}}|}$ с различными наклонами выше и ниже порога.

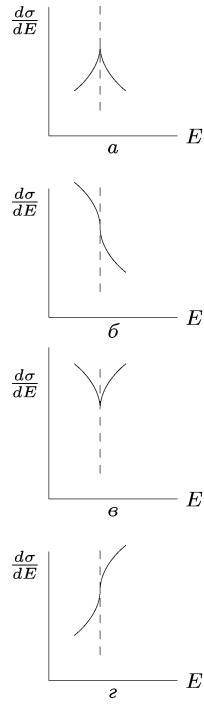


Рис. 50

В ядерных реакциях с вылетом положительно заряженной частицы имеем дело со случаем, когда между продуктами реакции (частицы A' и B') действуют силы кулонова отталкивания. В этом случае сечение реакции при $v' \to 0$ (т. е. $E \to E_{\text{п}}$) экспоненциально стремится к нулю вместе со всеми своими производными по энергии и никакой особенности в сечениях других процессов не возникает.

Наконец, рассмотрим реакции с образованием двух разноименно заряженных медленных частиц, между которыми действуют силы кулонова притяжения. Сечение такой реакции связано принципом детального равновесия с сечением (143.6) обратной реакции между двумя медленными притягивающимися частицами. Таким образом, находим, что при $v' \to 0$ сечение стремится к постоянному пределу

$$\sigma_r = \text{const} \ \text{ при } v' \to 0, \tag{147.11}$$

т. е. за порогом реакция возникает сразу с конечным сечением.

[1]) При отличных от нуля спинах система частиц $A' + B'$ в s-состоянии может иметь отличный от нуля полный момент, в связи с чем появляется возможность различных орбитальных состояний системы $A + B$.

Выясним характер особенности, которой обладает вблизи порога такой реакции сечение упругого рассеяния (*А. И. Базь*, 1959). Это, однако, не может быть сделано непосредственно по известному надпороговому закону (147.11) тем простым способом, который мы использовали выше в случае незаряженных частиц. По сравнению с последним случаем ситуация осложняется теперь в связи с тем, что система частиц $A'+B'$ обладает в околопороговой области (при $E<E_{\text{п}}$) связанными состояниями, соответствующими дискретным уровням энергии в кулоновом поле притяжения. Эти состояния могут, с энергетической точки зрения, образоваться при столкновении частиц A и B, но ввиду возможности упругого рассеяния они будут лишь квазистационарными. Однако их существование должно привести к появлению резонансных эффектов в (подпороговом) упругом рассеянии, аналогичных брейт-вигнеровским резонансам.

Для решения поставленной задачи рассмотрим структуру волновых функций, описывающих процесс столкновения. В соответствии с наличием двух каналов уравнение Шредингера системы взаимодействующих частиц имеет два независимых решения, конечных во всем конфигурационном пространстве; обозначим два таких произвольно выбранных (и произвольно нормированных) решения через ψ_1 и ψ_2. Из этих функций можно составить линейные комбинации, описывающие рассеяние в случае, когда тот или иной из каналов является входным. Обозначим каналы, соответствующие парам частиц A, B и A', B' буквами a и b, и пусть сумма $\psi=\alpha_1\psi_1+\alpha_2\psi_2$ отвечает случаю входного канала a; она описывает упругое рассеяние частиц A и B и реакцию $A+B\to A'+B'$. Вблизи порога реакции коэффициенты α_1, α_2 существенно зависят от малого импульса k_b, между тем как сами произвольно выбранные функции ψ_1, ψ_2 никакой особенности при $k_b=0$ не имеют.

На больших расстояниях функция ψ должна представлять собой сумму двух членов, соответствующих движению пар частиц в каналах a и b. Каждый из них есть произведение «внутренних» функций частиц на волновую функцию их относительного движения[1]). В канале a последняя имеет вид $R_a^- - S_{aa}R_a^+$, а в канале b: $-S_{ab}R_b^+$, где R^+, R^- — расходящаяся и сходящаяся волны в соответствующих каналах. На расстояниях r_0, больших

[1]) Закон (147.11) имеет место не только для полного, но и для парциальных сечений с различными моментами l (ср. конец § 143). Поэтому и рассматриваемая ниже особенность имеет место во всех парциальных сечениях рассеяния. Ее характер полностью выясняется уже в случае $l=0$, который мы и рассматриваем ниже. Индекс 0 у соответствующих парциальных амплитуд опускаем для упрощения обозначений.

по сравнению с радиусом короткодействующих сил и малых по сравнению с $1/k_b$, эти функции (и их производные) должны «сшиваться» со значениями, вычисляемыми по волновой функции ψ_1 в «зоне реакции». Эти условия выражаются равенствами вида

$$\alpha_1 a_1 + \alpha_2 a_2 = (R_a^- - S_{aa} R_a^+)|_{r_0}, \qquad \alpha_1 b_1 + \alpha_2 b_2 = -S_{ab} R_b^+|_{r_0},$$
$$\alpha_1 a_1' + \alpha_2 a_2' = (R_a^- - S_{aa} R_a^+)'|_{r_0}, \qquad \alpha_1 b_1' + \alpha_2 b_2' = -S_{ab} R_b^{+\prime}|_{r_0},$$

где a_1, a_1', b_1, b_1',... — величины, вычисляемые по функциям ψ и ψ_2; согласно сказанному выше вблизи порога их можно считать постоянными, не зависящими от k_b. Разделив почленно первую и вторую пару написанных равенств, мы получим систему двух линейных уравнений для двух неизвестных (α_1/α_2 и S_{aa}), причем в коэффициентах этих уравнений фигурирует лишь одна величина, «критически» зависящая от k_b — логарифмическая производная от расходящейся волны в канале b; определим эту величину как

$$\lambda = \frac{1}{2\pi} \left. \frac{(rR_b^+)'}{rR_b^+} \right|_{r=r_0}.$$

Нет необходимости фактически проводить решение этих уравнений. Достаточно заметить, что интересующая нас величина S_{aa} (определяющая амплитуду упругого рассеяния) оказывается при этом дробно-линейной функцией от λ. Ниже порога величина λ вещественна, так как вещественна волновая функция R_b^+ — решение вещественного уравнения Шредингера при вещественном условии на бесконечности (убывание как $e^{-\varkappa_b r}$, где $\varkappa_b = \sqrt{2m_b(E_\text{п} - E)}/\hbar$). В то же время ниже порога должно быть $|S_{aa}| = 1$. Отсюда следует, что дробно-линейная функция $S_{aa}(\lambda)$ должна иметь вид

$$S_{aa} = \frac{1 + \beta\lambda}{1 + \beta^*\lambda} e^{2i\eta}, \tag{147.12}$$

где η — вещественная, β — комплексная постоянная.

Определим величину λ как функцию импульса k_b. Поскольку между частицами A и B действуют силы кулонова притяжения, то rR_b^+ дается кулоновой волновой функцией, асимптотически пропорциональной на бесконечности $e^{ik_b r}$. В кулоновом поле отталкивания эта функция дается суммой $G_0 + iF_0$ с G_0 и F_0 из (138.4) и (138.7). Переход же к полю притяжения осуществляется одновременным изменением знаков k и r [1]). Произведя эту

[1]) Ниже мы пользуемся кулоновыми единицами. Изменение знаков k и r формально соответствует изменению знака кулоновой единицы длины.

замену и вычислив логарифмическую производную (см. § 138), получим [1])

$$\lambda = \frac{i}{1-\exp(-2\pi/k_b)} - \frac{1}{\pi}\Big\{\ln k_b + \frac{1}{2}\Big[\psi\Big(\frac{i}{k_b}\Big) + \psi\Big(-\frac{i}{k_b}\Big)\Big]\Big\}. \quad (147.13)$$

Здесь k_b, предполагается вещественной величиной, так что эта формула относится к области выше порога. При $k_b \to 0$ первый член в (147.13) обращается в i, а второй стремится к нулю (см. примеч. на с. 695). Таким образом, выше порога имеем

$$\lambda = i, \quad E > E_{\text{п}}. \quad (147.14)$$

Переход к области ниже порога осуществляется заменой k на $i\varkappa$. После этого получим из (147.13) при $\varkappa \to 0$ [2])

$$\lambda = -\operatorname{ctg}\frac{\pi}{\varkappa_b}, \quad E < E_{\text{п}}. \quad (147.15)$$

Полученные формулы решают поставленный вопрос. Сечение упругого рассеяния

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k_a^2}|S_{aa}-1|^2.$$

Выше порога имеем

$$S_{aa} = \frac{1+i\beta}{1+i\beta^*}e^{2i\eta}, \quad E > E_{\text{п}}; \quad (147.16)$$

как и сечение реакции, сечение рассеяния оказывается в этой области постоянным. Отметим, что условие $|S|_{aa} \leqslant 1$ означает, что должно быть $\operatorname{Im}\ \beta > 0$.

Ниже порога находим

$$S_{aa} = e^{2i\eta}\frac{\beta - \operatorname{tg}(\pi/\varkappa_b)}{\beta^* - \operatorname{tg}(\pi/\varkappa_b)}. \quad (147.17)$$

Это выражение имеет бесконечное число резонансов, сгущающихся по направлению к точке $E = E_{\text{п}}$. Резонансные энергии являются корнями уравнения $S_{aa} = -1$, т. е.

$$\operatorname{Re}\, e^{i\eta}\Big(\beta - \operatorname{tg}\frac{\pi}{\varkappa_b}\Big) = 0;$$

[1]) В фигурных скобках опущена, для упрощения дальнейших формул, не зависящая от k_b вещественная постоянная $(-\ln 2r_0 - 2C)$, что сводится лишь к несущественному переопределению комплексной величины β и вещественной величины η в (147.12).

[2]) Первый член в (147.13) дает $-(1/2)\operatorname{ctg}(\pi/\varkappa_b) + i/2$, а выражение в фигурных скобках обращается в $(\pi/2)\operatorname{ctg}(\pi/\varkappa_b) + i\pi/2$. При этом используется формула $\psi(x) - \psi(-x) = -\pi \operatorname{ctg}\pi x - 1/x$ (которую можно получить логарифмическим дифференцированием известного соотношения $\Gamma(x)\Gamma(-x) = -\pi/x\sin\pi x$) и предельное выражение $\psi(x) \approx \ln x - 1/2x$ при $x \to \infty$.

они смещены относительно чисто кулоновых уровней (корней уравнения $\operatorname{tg}(\pi/\varkappa_b) = 0$) благодаря наличию короткодействующих сил. По мере приближения энергии E к порогу сечение упругого рассеяния осциллирует между нулем и $4\pi/k_a^2$, как это показано схематически на рис. 51. Ширина всей подпороговой области, в которой обнаруживается резонансная структура, определяется величиной энергии первого кулонова уровня [1]).

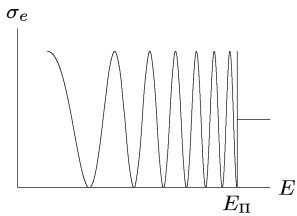


Рис. 51

§ 148. Неупругие столкновения быстрых электронов с атомами

Неупругие столкновения быстрых электронов с атомами могут быть рассмотрены с помощью борновского приближения аналогично тому, как это было сделано в § 139 для упругих столкновений [2]). Условие применимости борновского приближения по-прежнему требует, чтобы скорость падающего электрона была велика по сравнению со скоростями атомных электронов. Что же касается потери энергии при столкновении, то она может быть любой. Если электрон теряет значительную часть своей энергии, то это приводит к ионизации атома, причем энергия передается одному из его электронов. Но мы всегда можем считать рассеянным тот из обоих электронов, который имеет после столкновения большую скорость, и, таким образом, при большой скорости падающего электрона будет велика также и скорость рассеянного.

При столкновениях электрона с атомом систему координат, в которой покоится их центр инерции, можно считать,

[1]) Упомянем еще один интересный случай околопороговых реакций — ионизация атома электроном, энергия которого лишь немного превосходит энергию первой ионизации атома. В этих условиях процесс столкновения может рассматриваться как квазиклассический, но задача очень усложняется наличием трех заряженных частиц в конечном состоянии. Общее решение этой трудной задачи дано *Ваннье* (*G. H. Wannier*// Phys. Rev. 1953. V 90. P. 817). Вероятность ионизации нейтрального атома оказывается пропорциональной:

$$(E - I)^{\alpha},$$

где $\alpha = (1/4)(\sqrt{91/3} - 1) = 1{,}13,$, $E - I$ — избыток энергии электрона над порогом ионизации.

[2]) Большинство результатов, излагаемых в § 148–150, было получено *Бете* (*H. A. Bethe*, 1930).

как уже указывалось, совпадающей с системой, в которой покоится атом; ниже мы будем говорить именно об этой последней системе.

Неупругое столкновение сопровождается изменением внутреннего состояния атома. Атом может перейти из нормального состояния в возбужденное состояние дискретного или непрерывного спектра; в последнем случае это означает ионизацию атома. При выводе общих формул эти случаи можно рассматривать вместе.

Исходим (как и в § 126) из общей формулы для вероятности перехода между состояниями непрерывного спектра, применяя ее к системе, состоящей из падающего электрона и атома. Пусть $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}'$ — импульсы падающего электрона, а E_0, E_n — энергии атома соответственно до и после столкновения. Для вероятности перехода имеем вместо (126.9) выражение

$$dw_n = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle n, \mathbf{p}'|U|0, \mathbf{p}\rangle|^2 \delta\Big(\frac{p'^2 - p^2}{2m} + E_n - E_0\Big)\frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}, \qquad (148.1)$$

где матричный элемент берется от энергии взаимодействия падающего электрона с атомом

$$U = \frac{Ze^2}{r} - \sum_{a=1}^{Z}\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|}$$

($\mathbf{r}$ — радиус-вектор падающего электрона, $\mathbf{r}_a$ — атомных электронов, начало координат выбрано в ядре атома; m — масса электрона).

Волновые функции $\psi_{\mathbf{p}}$, $\psi_{\mathbf{p}'}$ электрона определяются прежними формулами (126.10), (126.11); тогда dw есть сечение столкновения $d\sigma$. Волновые функции атома в исходном и конечном состояниях обозначим через ψ_0, ψ_n. Если конечное состояние атома относится к дискретному спектру, то ψ_n (как и ψ_0) нормирована обычным образом на единицу. Если же атом переходит в состояние непрерывного спектра, то волновая функция нормируется на δ-функцию от параметров ν, определяющих эти состояния (этими параметрами могут быть, например, энергия атома, компоненты импульса вылетевшего из атома при ионизации электрона). Получающиеся в результате сечения определяют вероятность столкновения с переходом атома в состояния непрерывного спектра, лежащие в интервале значений параметров между ν и $\nu + d\nu$.

Интегрирование в (148.1) по абсолютной величине p' дает

$$d\sigma_n = \frac{mp'}{4\pi^2\hbar^4}|\langle n\mathbf{p}'|U|0\mathbf{p}\rangle|^2 do',$$

где p' определяется из закона сохранения энергии

$$\frac{p^2 - p'^2}{2m} = E_n - E_0. \tag{148.2}$$

Подставив в матричный элемент волновые функции электрона из (126.10), (126.11), получим

$$d\sigma_n = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\frac{p'}{p}\left|\iint U e^{-i\mathbf{qr}}\psi_n^*\psi_0\, d\tau\, dV\right|^2 do \tag{148.3}$$

($d\tau = dV_1 dV_2 \ldots dV_z$ — элемент конфигурационного пространства Z электронов атома, штрих у do опускаем)[1]. При $n = 0$ и $p = p'$ формула (148.3) переходит в формулу для сечения упругого рассеяния.

В силу ортогональности функций ψ_n и ψ_0 член в U, содержащий взаимодействие Ze^2/r с ядром, исчезает при интегрировании по $d\tau$, и, таким образом, имеем для неупругих столкновений

$$d\sigma_n = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\frac{p'}{p}\left|\sum_a \iint \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|} e^{-i\mathbf{qr}}\psi_n^*\psi_0 d\tau\, dV\right|^2 do. \tag{148.4}$$

Интегрирование по dV может быть произведено подобно тому, как это было сделано в § 139. Интеграл

$$\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_a) = \int \frac{e^{-i\mathbf{qr}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|}\, dV$$

совпадает формально с компонентной Фурье потенциала, создаваемого в точке $\mathbf{r}$ зарядами, распределенными в пространстве с плотностью $\rho = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a)$. Поэтому по (139.1) находим

$$\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_a) = \frac{4\pi}{q^2} e^{-i\mathbf{qr}_a}. \tag{148.5}$$

Подставив это выражение в (148.4), приходим окончательно к следующему общему выражению для сечения неупругих столкновений:

$$d\sigma_n = \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^2 \frac{4k'}{kq^4}\left|\left\langle n\left|\sum_a e^{-i\mathbf{qr}_a}\right|0\right\rangle\right|^2 do, \tag{148.6}$$

где матричный элемент берется по волновым функциям атома, а вместо импульсов введены волновые векторы $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$,

[1]) В таком виде это есть общая формула теории возмущений, применимая не только к столкновениям электронов с атомом, но и к любым неупругим столкновениям двух частиц, определяющая сечение рассеяния в системе координат, в которой покоится центр инерции частиц (m есть тогда приведенная масса обеих частиц).

$\mathbf{k}' = \mathbf{p}'/\hbar$. Эта формула определяет вероятность столкновения, при котором электрон рассеивается в элемент телесного угла do, а атом переходит в n-е возбужденное состояние. Вектор $-\hbar\mathbf{q}$ представляет собой импульс, передаваемый электроном атому при столкновении.

При вычислениях бывает удобнее относить сечение не к элементу телесного угла, а к элементу dq абсолютных значений вектора $\mathbf{q}$. Вектор $\mathbf{q}$ определен как $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$; для его абсолютной величины имеем

$$q^2 = k^2 + k'^2 - 2kk'\cos\vartheta. \tag{148.7}$$

Отсюда при заданных k, k', т. е. при заданной потере энергии электроном,

$$q\,dq = kk'\sin\vartheta\,d\vartheta = \frac{kk'}{2\pi}\,do. \tag{148.8}$$

Поэтому формулу (148.6) можно переписать в виде

$$d\sigma_n = 8\pi\left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2\frac{dq}{q^3}\left|\left\langle n\left|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}\right|0\right\rangle\right|^2. \tag{148.9}$$

Вектор $\mathbf{q}$ играет существенную роль в дальнейших вычислениях. Рассмотрим подробнее его связь с углом рассеяния ϑ и передаваемой при столкновении энергией $E_n - E_0$. Мы увидим ниже, что основную роль играют столкновения, вызывающие рассеяние на малые углы ($\vartheta \ll 1$) с передачей энергии, малой по сравнению с энергией $E = mv^2/2$ падающего электрона: $E_n - E_0 \ll E$. Разность $k - k'$ при этом тоже мала ($k - k' \ll k$), и потому

$$E_n - E_0 = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2) \approx \frac{\hbar^2}{m}k(k - k') = \hbar v(k - k').$$

В силу малости ϑ имеем из (148.7) $q^2 \approx (k - k')^2 + (k\vartheta)^2$ и, окончательно,

$$q = \sqrt{\left(\frac{E_n - E_0}{\hbar v}\right)^2 + (k\vartheta)^2}. \tag{148.10}$$

Минимальное значение q:

$$q_{\min} = \frac{E_n - E_0}{\hbar v}. \tag{148.11}$$

При малых углах можно еще различать различные области в зависимости от соотношения между малыми величинами ϑ и v_0/v (v_0 — величина порядка скорости атомных электронов). Если рассматривать передачи энергии порядка энергии ε_0 атомных электронов ($E_n - E_0 \sim \varepsilon_0 \sim mv_0^2$), то при $(v_0/v)^2 \ll \vartheta \ll 1$

$$q = k\vartheta = mv/\hbar\vartheta \tag{148.12}$$

(первый член под знаком корня в (148.10) может быть опущен по сравнению со вторым); следовательно, в этой области углов q не зависит от величины передаваемой энергии. При $\vartheta \ll 1$ величина q может быть как большой, так и малой по сравнению с $1/a_0$ (где a_0 — величина порядка атомных размеров). При том же предположении о величине передаваемой энергии имеем

$$qa_0 \sim 1 \quad \text{при} \quad \vartheta \sim v_0/v. \tag{148.13}$$

Вернемся теперь к исследованию общей формулы (148.9) и рассмотрим случай малых q ($qa_0 \ll 1$, т. е. $\vartheta \ll v_0/v$).

В этом случае можно разложить экспоненциальные множители по степеням $\mathbf{q}$: $e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a} \approx 1 - i\mathbf{q}\mathbf{r}_a = 1 - iqx_a$ (ось x вдоль вектора $\mathbf{q}$). При подстановке этого разложения в (148.9) члены с 1 дают нуль в силу ортогональности волновых функций ψ_0 и ψ_n и мы получим

$$d\sigma_n = 8\pi\Big(\frac{e}{\hbar v}\Big)^2 \frac{dq}{q} |\langle n|d_x|0\rangle|^2 = \Big(\frac{2e}{\hbar v}\Big)^2 |\langle n|d_x|0\rangle|^2 \frac{do}{\vartheta^2}, \tag{148.14}$$

где $d_x = e\sum x_a$ — компонента дипольного момента атома. Мы видим, что сечение рассеяния (при малых q) определяется квадратом модуля матричного элемента дипольного момента для перехода, соответствующего изменению состояния атома [1]).

Может, однако, оказаться, что матричный элемент дипольного момента для данного перехода тождественно исчезает в силу правил отбора (запрещенный переход). Тогда разложение $\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a)$ надо продолжить до следующего члена и мы получим

$$d\sigma_n = 2\pi\Big(\frac{e^2}{\hbar v}\Big)^2 \Big|\Big\langle n\Big|\sum_a x_a^2\Big|0\Big\rangle\Big|^2 q\, dq. \tag{148.15}$$

Рассмотрим теперь противоположный предельный случай больших q ($qa_0 \gg 1$). Большие q означают, что атому передается импульс, большой по сравнению с собственным первоначальным импульсом атомных электронов. Физически заранее очевидно, что в этом случае можно рассматривать атомные электроны как свободные, а столкновение с атомом — как упругое столкновение падающего электрона с первоначально покоившимися атомными электронами. Это видно также и из общей формулы (148.9). При больших $\mathbf{q}$ подынтегральное выражение в матричном элементе содержит быстро осциллирующие множители $\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a)$ и интеграл не близок к нулю, только если ψ_n содержит такой же мно-

[1]) Физический интерес представляет обычно сечение $d\sigma_n$, просуммированное по всем направлениям момента атома в конечном состоянии и усредненное по направлениям момента в начальном состоянии. После такого суммирования и усреднения квадрат $|\langle n|d_x|0\rangle|^2$ уже не зависит от направления оси x.

житель. Такая функция ψ_n соответствует ионизированному атому с электроном, вылетевшим из него с импульсом $-\hbar\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$, определяющимся просто законом сохранения импульса, как это было бы при столкновении двух свободных электронов.

При столкновении с большой передачей импульса оба электрона (падающий и атомный) могут в результате приобрести сравнимые по величине скорости. В связи с этим становятся существенными не принятые во внимание в общей формуле (148.9) обменные эффекты, связанные с тождественностью сталкивающихся частиц. Сечение рассеяния быстрых электронов с учетом обмена определяется формулой (137.9); эта формула относится к системе координат, в которой один из электронов до столкновения покоился. Для быстрых электронов косинус в последнем члене в (137.9) можно заменить единицей. Умножив также на число Z электронов в атоме, получим сечение столкновения электрона с атомом в виде

$$d\sigma = 4Z\left(\frac{e^2}{mv^2}\right)^2\left(\frac{1}{\sin^4\vartheta} + \frac{1}{\cos^4\vartheta} - \frac{1}{\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta}\right)\cos\vartheta\, do. \quad (148.16)$$

В этой формуле удобно выразить угол рассеяния через энергию, приобретаемую электронами после столкновения. Как известно, при столкновении частицы с энергией $E = mv^2/2$ с покоящейся частицей той же массы энергия частиц после столкновения равна $\varepsilon = E\sin^2\vartheta$, $E - \varepsilon = E\cos^2\vartheta$. Для того чтобы получить сечение, отнесенное к интервалу $d\varepsilon$, выражаем do через $d\varepsilon$ согласно соотношению $\cos\vartheta\, do = 2\pi\cos\vartheta\sin\vartheta\, d\vartheta = (\pi/E)\, d\varepsilon$. Подстановка в (148.16) приводит к окончательной формуле

$$d\sigma_\varepsilon = \pi Ze^4\left[\frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{1}{(E-\varepsilon)^2} - \frac{1}{\varepsilon(E-\varepsilon)}\right]\frac{d\varepsilon}{E}. \quad (148.17)$$

Если одна из энергий ε или $E - \varepsilon$ мала по сравнению с другой, то из трех членов в этой формуле существен лишь один (первый или второй). Это соответствует тому, что при большой разнице в энергиях обоих электронов обменный эффект несуществен и мы должны вернуться к обычной формуле Резерфорда [1]).

Интегрирование дифференциального сечения по всем углам (или, что то же, по dq) дает полное сечение σ_n столкновения с возбуждением данного состояния атома. Зависимость σ_n от скорости падающего электрона существенно связана с наличием или отсутствием матричного элемента дипольного момента атома для соответствующего перехода. Предположим сначала, что

[1]) Для столкновения позитрона с атомом обменный эффект вообще отсутствует, и формула Резерфорда $d\sigma_\varepsilon = (\pi Ze^4/E)\, d\varepsilon/\varepsilon^2$ имеет место при всех $q \gg 1/a_0$.

этот элемент отличен от нуля. Тогда при малых q сечение $d\sigma_n$ определяется формулой (148.14) и мы видим, что с уменьшением q интеграл по dq логарифмически расходится. В области же больших q сечение (при заданной передаче энергии $E_n - E_0$) экспоненциально убывает с увеличением q в связи с уже отмечавшимся наличием в подынтегральном выражении матричного элемента в (148.9) быстро осциллирующего множителя. Таким образом, основную роль в интеграле по dq играет область малых q, и мы можем ограничиться интегрированием от минимального значения $q_{\min}$ (148.11) до некоторого значения $\sim 1/a_0$. В результате получим

$$\sigma_n = 8\pi\left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 |\langle n|d_x|0\rangle|^2 \ln\left(\beta_n \frac{v\hbar}{e^2}\right), \tag{148.18}$$

где β_n — безразмерная постоянная, которая не может быть вычислена в общем виде [1]).

Если же матричный элемент дипольного момента обращается для данного перехода в нуль, то интеграл по dq быстро сходится как при малых (как это видно из (148.15)), так и при больших q. Основной для интеграла является в этом случае область $q \sim 1/a_0$. Общая количественная формула здесь не может быть получена, и мы приходим к выводу, что σ_n будет обратно пропорционально квадрату скорости:

$$\sigma_n = \frac{\text{const}}{v^2}. \tag{148.19}$$

Это следует непосредственно из общей формулы (148.9), согласно которой $d\sigma_n$ при $q \sim 1/a_0$ пропорционально v^{-2}.

Определим сечение $d\sigma_r$ неупругого рассеяния в данный элемент телесного угла вне зависимости от того, в какое состояние переходит атом. Для этого надо просуммировать выражение (148.9) по всем $n \neq 0$, т. е. по всем состояниям атома (как дискретного, так и непрерывного спектров), за исключением нормального. Мы исключим из рассмотрения область как больших, так и совсем малых углов и будем считать, что $(v_0/v)^2 \ll \vartheta \ll 1$. Тогда, согласно (148.12), q не зависит от передаваемой энергии [2]).

[1]) Мы считаем, что $E_n - E_0$ порядка энергии атомных электронов ε_0. При больших передачах энергии ($E_n - E_0 \sim E \gg \varepsilon_0$) формулы (148.14) (148.18) все равно неприменимы, так как матричный элемент дипольного момента становится очень малым и нельзя ограничиваться первым членом разложения по q.

[2]) Суммирование в (148.9) происходит и по состояниям с $E_n - E_0 \gg \varepsilon_0$, для которых (148.12) не имеет места. Однако для переходов с большой передачей энергии сечение сравнительно мало, и эти члены играют малую роль в сумме. Условие $\vartheta \ll 1$ позволяет не учитывать обменных эффектов.

Последнее обстоятельство позволяет легко вычислить полное сечение неупругих столкновений, т. е. сумму

$$d\sigma_r = \sum_{n\neq 0} d\sigma_n = 8\pi\left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 \sum_{n\neq 0}\left|\left\langle n\left|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}\right|0\right\rangle\right|^2 \frac{dq}{q^3} =$$

$$= \left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 \sum_{n\neq 0}\left|\left\langle n\left|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}\right|0\right\rangle\right|^2 \frac{do}{\vartheta^4}. \quad (148.20)$$

Для этого замечаем, что для всякой величины f имеем по правилу умножения матриц

$$\sum_n |f_{0n}|^2 = \sum_n f_{0n}(f_{0n})^* = \sum_n f_{0n}(f^+)_{n0} = (ff^+)_{00}.$$

Суммирование производится здесь по всем n, включая $n = 0$. Поэтому

$$\sum_{n\neq 0} |f_{0n}|^2 = \sum_n |f_{0n}|^2 - |f_{00}|^2 = (ff^+)_{00} - |f_{00}|^2. \quad (148.21)$$

Применив это соотношение к $f = \sum e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}$, получим

$$d\sigma_r = \left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 \left\{\left\langle\left|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}\right|^2\right\rangle - \left|\left\langle\sum_a e^{-\mathbf{q}\mathbf{r}_a}\right\rangle\right|^2\right\}\frac{do}{\vartheta^4}, \quad (148.22)$$

где $\langle\ldots\rangle$ означает усреднение по нормальному состоянию атома (т. е. взятие диагонального матричного элемента 00). Среднее значение ($\langle\sum e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}\rangle$) есть, по определению, атомный фактор $F(q)$ атома в нормальном состоянии. В первом же члене в фигурных скобках можно написать

$$\left|\sum_{a=1}^{Z} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}\right|^2 = Z + \sum_{a\neq b} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)}.$$

Таким образом, находим общую формулу

$$d\sigma_r = \left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 \left\{Z - F^2(q) + \left\langle\sum_{a\neq b} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)}\right\rangle\right\}\frac{do}{\vartheta^4}. \quad (148.23)$$

Эта формула сильно упрощается при малых q, когда можно произвести разложение по степеням q ($v_0/v \ll qa_0 \ll 1$, что соответствует углам $(v_0/v)^2 \ll \vartheta \ll v_0/v$). Вместо того чтобы производить разложение в формуле (148.23), удобнее заново

произвести суммирование по n, воспользовавшись для $d\sigma_n$ выражением (148.14). Суммируя с помощью соотношения (148.21) с $f = d_x$ и помня, что $\langle d_x \rangle = 0$, получим

$$d\sigma_r = \left(\frac{2e}{\hbar v}\right)^2 \langle d_x^2 \rangle \frac{do}{\vartheta^2}. \tag{148.24}$$

Интересно сравнить это выражение с сечением (139.5) упругого рассеяния при малых углах; в то время как последнее не зависит от ϑ, сечение неупругого рассеяния в элемент телесного угла do растет с уменьшением ϑ как $1/\vartheta^2$.

При углах $v_0/v \ll \vartheta \ll 1$ (так что $qa_0 \gg 1$) второй и третий члены в фигурных скобках в (148.23) малы, и мы имеем просто

$$d\sigma_r = Z\left(\frac{2e^2}{wv^2}\right)^2 \frac{do}{\vartheta^4}, \tag{148.25}$$

т. е. резерфордовское рассеяние на Z атомных электронах (без учета обмена). Напомним, что дифференциальное сечение упругого рассеяния (139.6) пропорционально Z^2, а не Z.

Наконец, интегрируя по углам, мы получим полное сечение σ_r неупругого рассеяния под всеми углами и со всеми возбуждениями атома. В точности таким же образом, как и при вычислении σ_n (148.18), получим

$$\sigma_r = 8\pi\left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 \langle d_x^2 \rangle \ln\left(\beta \frac{v\hbar}{e^2}\right). \tag{148.26}$$

З а д а ч и[1])

1. Определить распределение по углам (при $v^{-2} \ll \vartheta \ll 1$) неупругого рассеяния быстрых электронов атомом водорода (в нормальном состоянии).

Р е ш е н и е. Для атома водорода третий член в фигурных скобках в (148.23) отсутствует, а атомный фактор $F(q)$ был вычислен в задаче к § 139. Подставляя его, получим

$$d\sigma_r = \frac{4}{v^4\vartheta^4}\left[1 - \left(1 + \frac{v^2\vartheta^2}{4}\right)^{-4}\right] do.$$

2. Определить дифференциальное сечение столкновений электронов с атомом водорода в нормальном состоянии, сопровождающихся возбуждением n-го уровня дискретного спектра (n — главное квантовое число).

Р е ш е н и е. Вычисление матричных элементов удобно производить в параболических координатах. Выбираем ось z вдоль направления вектора $\mathbf{q}$, тогда $e^{i\mathbf{qr}} = e^{iqz} = e^{iq(\xi-\eta)/2}$. Волновая функция нормального состояния имеет вид $\psi_{000} = \pi^{-1/2}e^{-(\xi+\eta)/2}$. Матричные элементы отличны от нуля только для перехода в состояния с $m = 0$. Волновыми функциями этих состояний являются функции

$$\psi_{n_1 n_2 0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}n^2} \exp\left(-\frac{\xi+\eta}{2n}\right) F\left(-n_1, 1, \frac{\xi}{n}\right) F\left(-n_2, 1, \frac{\eta}{n}\right)$$

[1]) Во всех задачах пользуемся атомными единицами.

$(n = n_1 + n_2 + 1)$. Искомые матричные элементы даются интегралами

$$\langle n_1 n_2 0|e^{i\mathbf{qr}}|000\rangle = \int\int_0^\infty \exp\left(i\frac{a}{2}(\xi-\eta)\right)\psi_{000}\psi_{n_1 n_2 0}\frac{(\xi+\eta)}{4}2\pi\, d\xi\, d\eta.$$

Интегрирование производится с помощью формул, приведенных в § f математического дополнения. В результате вычисления получается

$$|\langle n_1 n_2 0|e^{i\mathbf{qr}}|000\rangle|^2 = 2^8 n^6 q^2 \frac{[(n-1)^2+(qn)^2]^{n-3}}{[(n+1)^2+(qn)^2]^{n+3}}[(n_1-n_2)^2+(qn)^2].$$

Все состояния с одинаковыми $n_1+n_2 = n-1$ обладают одинаковой энергией. Суммируя по всем возможным значениям n_1-n_2 при данном n и подставляя результат в (148.9), получим искомое сечение

$$d\sigma_n = \frac{2^{11}\pi}{v^2}n^7\left[\frac{n^2-1}{3}+(qn)^2\right]\frac{[(n-1)^2+(qn)^2]^{n-3}}{[(n+1)^2+(qn)^2]^{n+3}}\frac{dq}{q}.$$

3. Определить полное сечение возбуждения первого возбужденного состояния атома водорода.

Р е ш е н и е. Проинтегрируем выражение

$$d\sigma_2 = \frac{2^8\pi}{v^2}\frac{dq}{1(q^2+9/4)^5}$$

по всем q от $q_{\min} = (E_2 - E_1)/v = 3/8v$ до $q_{\max} = 2v$, причем должны быть сохранены только члены наибольшей степени по v. Интегрирование производится элементарно и дает [1])

$$\sigma_2 = \frac{2^{18}\pi}{3^{10}v^2}\left(\ln 4v - \frac{25}{24}\right) = \frac{4\pi}{v^2}\cdot 0{,}555\ln\frac{v^2}{0{,}50}.$$

4. Определить сечение ионизации атома водорода (в нормальном состоянии) с вылетом вторичного электрона в определенном направлении; энергия вторичного электрона мала по сравнению с энергией первичного электрона, и потому обменные эффекты несущественны (*H. Massey, C. Mohr*, 1933).

Р е ш е н и е. Волновая функция атома в начальном состоянии есть $\psi_0 = \pi^{-1/2}e^{-r}$. В конечном состоянии атом ионизирован, и вылетевший из него вторичный электрон имеет волновой вектор, который мы обозначим буквой $\varkappa$ (и энергию $\varkappa^2/2$). Это состояние описывается функцией $\psi_\varkappa^{(-)}$ (136.9), в которой «выходящая» часть состоит (на бесконечности) только из распространяющейся в направлении $\varkappa$ плоской волны. Функция $\psi_\varkappa^{(-)}$ нормирована на δ-функцию в $\varkappa/2\pi$-пространстве; поэтому вычисленное с ее помощью сечение будет отнесено к $d^3\varkappa/(2\pi)^3$ или к $\varkappa^2 d\varkappa\, do_\varkappa/(2\pi)^3$, где $do_\varkappa$ — элемент телесного угла для направления вторичного электрона. Таким образом,

$$d\sigma = \frac{4k'\varkappa^2}{(2\pi)^3 kq^4}|\langle\varkappa|e^{-i\mathbf{qr}}|0\rangle|^2 do\, do_\varkappa d\varkappa$$

[1]) Сечение может быть вычислено и для произвольного n. Численным расчетом можно получить также и полное сечение неупругого рассеяния атома водорода: $\sigma_r = (4\pi/v^2)\ln(v^2/0,160)$. В том числе на столкновения с возбуждением состояний дискретного спектра и с ионизацией приходится соответственно

$$\sigma_{\text{возб}} = (4\pi/v^2)\cdot 0{,}715\ln(v^2/0{,}45), \quad \sigma_{\text{ион}} = (4\pi/v^2)\cdot 0{,}285\ln(v^2/0{,}012).$$

(do — элемент телесного угла для рассеянного электрона), где

$$\langle\varkappa|e^{-i\mathbf{qr}}|0\rangle = \int \psi_{\varkappa}^{(-)*} e^{-i\mathbf{qr}}\psi_0 dV = \frac{e^{-\pi/2\varkappa}\Gamma(1-i/\varkappa)}{\pi^{1/2}} I,$$

$$I = \left\{ -\frac{\partial}{\partial\lambda}\int \exp(-i\mathbf{qr} - i\varkappa\mathbf{r} - \lambda r) F\left(\frac{i}{\varkappa}, 1, i(\varkappa r + \boldsymbol{\varkappa}\mathbf{r})\right)\frac{dV}{r}\right\}_{\lambda=1}.$$

Интегрирование производим в параболических координатах с осью z вдоль направления $\boldsymbol{\varkappa}$ и углом φ, отсчитываемым от плоскости $(\mathbf{q}, \boldsymbol{\varkappa})$:

$$I = \left\{ -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\lambda}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^{2\pi} \exp\{-(i/2)q(\xi-\eta)\cos\gamma + iq\sqrt{\xi\eta}\sin\gamma\cos\varphi - \right.$$
$$\left. - (\lambda/2)(\xi+\eta) - (i/2)\varkappa(\xi-\eta)\} F(i/\varkappa, 1, i\varkappa\xi)\, d\varphi\, d\xi\, d\eta \right\}_{\lambda=1}$$

(γ — угол между $\boldsymbol{\varkappa}$ и $\mathbf{q}$). Интегрирование по $d\varphi\, d\eta$ легко производится путем подстановки $\sqrt{\eta}\cos\varphi = u$, $\sqrt{\eta}\sin\varphi = v$, после чего получается

$$\frac{I}{2\pi} = \left\{ \frac{\partial}{\partial\lambda}\int_0^\infty \exp\left\{\frac{-q^2\sin^2\gamma + \lambda^2 + (\varkappa + q\cos\gamma)^2}{2[i(\varkappa + q\cos\gamma) - \lambda]}\xi\right\}\frac{F(i/\varkappa, 1, i\varkappa\xi)\, d\xi}{[i(\varkappa + q\cos\gamma) - \lambda]}\right\}_{\lambda=1}.$$

Стоящий здесь интеграл берется по формуле (f.3) с $\gamma = 1$, $n = 0$.

Дальнейшие вычисления длинны, но элементарны и дают в результате следующее выражение для сечения:

$$d\sigma = \frac{2^8 k'\varkappa[q^2 + 2q\varkappa\cos\gamma + (\varkappa^2+1)\cos^2\gamma]}{\pi k q^2[q^2 + 2q\varkappa\cos\gamma + 1 + \varkappa^2]^4[(q+\varkappa)^2+1][(q-\varkappa)^2+1](1-e^{-2\pi/\varkappa})} \times$$
$$\times \exp\{-(2/\varkappa)\operatorname{arctg}[2\varkappa/(q^2-\varkappa^2+1)]\}\, do\, do_{\varkappa} d\varkappa.$$

Интегрирование по всем углам испускания вторичного электрона производится элементарно и дает распределение рассеяния по направлениям при данной энергии $\varkappa^2/2$ испущенного электрона

$$d\sigma = \frac{2^{10}k'\varkappa}{kq^2}\frac{[q^2 + (1/3)(1+\varkappa^2)]\exp\{-(2/\varkappa)\operatorname{arctg}[2\varkappa/(q^2-\varkappa^2+1)]\}}{[(q+\varkappa)^2+1]^3[(q-\varkappa)^2+1]^3(1-e^{-2\pi/\varkappa})}\, do\, d\varkappa.$$

При $q \gg 1$ это выражение имеет острый максимум при $\varkappa \approx q$; вблизи максимума

$$d\sigma = \frac{2^5}{3\pi\varkappa^4}\frac{d\varkappa\, do}{[1+(q-\varkappa)^2]^3}.$$

Интегрируя по $do = 2\pi q\, dq/k^2 \approx (2\pi\varkappa/k^2)\, d(q-\varkappa)$, получим выражение $8\pi\, d\varkappa/k^2\varkappa^3$, совпадающее, как и следовало, с первым членом по формуле (148.17).

§ 149. Эффективное торможение

В применениях теории столкновений большое значение имеет вычисление средней потери энергии сталкивающейся частицей. Эту потерю удобно характеризовать величиной

$$d\varkappa = \sum_n (E_n - E_0)\, d\sigma_n, \qquad (149.1)$$

которую мы будем называть *эффективным торможением* (дифференциальным); суммирование производится, разумеется, по состояниям как дискретного, так и непрерывного спектров, $d\varkappa$ отнесено к рассеянию в данный элемент телесного угла [1]).

Общая формула для эффективного торможения быстрых электронов имеет вид

$$d\varkappa = 8\pi\left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)\sum_n (E_n - E_0)\left|\left\langle n\left|\sum_a e^{-i\mathbf{qr}}\right|0\right\rangle\right|^2 \frac{dq}{q^3} \qquad (149.2)$$

($d\sigma_n$ из (148.9)). Исключим, как и при выводе (148.23), из рассмотрения область совсем малых углов и снова будем считать, что $(v_0/v)^2 \ll \vartheta \ll 1$; тогда q не зависит от величины передаваемой энергии и сумма по n может быть вычислена в общем виде.

Сумма вычисляется с помощью *теоремы суммирования*, которая выводится следующим образом. Матричные элементы от некоторой величины f (функции координат) и ее производной по времени $\dot f$ связаны друг с другом формулой

$$(\dot f)_{0n} = -(i/\hbar)(E_n - E_0) f_{0n}. \qquad (149.3)$$

Поэтому имеем

$$\sum_n (E_n - E_0)|f_{0n}|^2 = \sum_n (E_n - E_0) f_{0n}(f_{0n})^* =$$
$$= \sum_n (E_n - E_0) f_{0n}(f^+)_{n0} = i\hbar \sum_n (\dot f)_{0n}(f^+)_{n0} = i\hbar(\dot f f^+)_{00}.$$

Волновые функции стационарных состояний атома можно выбрать вещественными. Тогда матричные элементы функции координат f связаны соотношениями $f_{0n} = f_{n0}$, а для матричных элементов (149.3) имеем соответственно $(\dot f)_{0n} = -(\dot f)_{n0}$. Поэтому рассматриваемую сумму можно написать также и в виде

$$-i\hbar \sum_n (f^+)_{0n}(\dot f)_{n0} = -i\hbar(f^+ \dot f)_{00}.$$

Взяв полусумму обоих выражений, получим искомую теорему

$$\sum_n (E_n - E_0)|f_{0n}|^2 = \frac{i\hbar}{2}(\dot f f^+ - f^+ \dot f)_{00}. \qquad (149.4)$$

[1]) Если электрон проходит через газ, рассеяние на различных атомах происходит независимо и величина $N\,d\varkappa$ (N — число атомов в единице объема газа) есть энергия, теряемая электроном на единице его пути при столкновениях, отклоняющих его в данный элемент телесного угла.

Применим ее к величине $f = \sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}$. Согласно (19.2) ее производная по времени изобразится оператором

$$\widehat{\dot{f}} = -\frac{\hbar}{2m}\sum_a [e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}(\mathbf{q}\nabla_a) + (\mathbf{q}\nabla_a)e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}].$$

Прямое вычисление дает

$$\widehat{\dot{f}}\widehat{f}^+ - \widehat{f}^+\widehat{\dot{f}} = -\frac{i\hbar}{m}q^2 Z.$$

Подставив в (149.4), получим формулу

$$\sum_n \frac{2m}{\hbar^2 q^2}(E_n - E_0)\left|\left\langle n\left|\sum_a e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_a}\right|0\right\rangle\right|^2 = Z, \tag{149.5}$$

которая и осуществляет нужное нам суммирование [1]).

Таким образом, для дифференциального эффективного торможения находим формулу

$$d\varkappa = 4\pi\frac{Ze^4}{mv^2}\frac{dq}{q} = \frac{2Ze^4}{mv^2}\frac{do}{\vartheta^2}. \tag{149.6}$$

Область ее применимости дается неравенством $(v_0/v)^2 \ll \vartheta \ll 1$, т. е. $v_0/v \ll a_0 q \ll v/v_0$.

Далее, определим полное эффективное торможение $\varkappa(q_1)$ для всех столкновений, сопровождающихся передачей импульса, не превышающей некоторого значения q_1 такого, что $v_0/v \ll \ll a_0 q_1 \ll v/v_0$:

$$\varkappa(q_1) = \sum_n \int\limits_{q_{\min}}^{q_1} (E_n - E_0)d\sigma_n; \tag{149.7}$$

$q_{\min}$ дается формулой (148.11). Знак интеграла нельзя вынести из-под знака суммы, так как $q_{\min}$ зависит от n.

Разобьем область интегрирования на две части — от $q_{\min}$ до q_0 и от q_0 до q_1, где q_0 — такое значение q, что $v_0/v \ll q_0 a_0 \ll 1$. Тогда во всей области интегрирования от $q_{\min}$ до q_0 можно воспользоваться для $d\sigma_n$ выражением (148.14):

$$\varkappa(q_0) = 8\pi\left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 \sum_n |\langle n|d_x|0\rangle|^2 (E_n - E_0)\int\limits_{q_{\min}}^{q_0}\frac{dq}{q},$$

[1]) При выводе этого соотношения мы нигде не использовали тот факт, что состояние, отсеченное индексом 0, есть нормальное состояние атома. Поэтому оно имеет место для любого начального состояния.

откуда

$$\varkappa(q_0) = 8\pi\left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 \sum_n |\langle n|d_x|0\rangle|^2 (E_n - E_0) \ln\frac{q_0\hbar v}{E_n - E_0}. \qquad (149.8)$$

В области же от q_0 до q_1 можно произвести сначала суммирование по n, приводящее для $d\varkappa$ к выражению (149.6), которое при интегрировании по dq дает

$$\varkappa(q_1) - \varkappa(q_0) = 4\pi\frac{Ze^4}{mv^2}\ln\frac{q_1}{q_0}. \qquad (149.9)$$

Для преобразования полученных выражений воспользуемся теоремой суммирования, получающейся из формулы (149.4), если положить в ней

$$\widehat{f} = \frac{d_x}{e} = \sum_a x_a, \quad \widehat{\dot{f}} = \frac{1}{m}\sum_a \widehat{p}_{xa}.$$

Коммутирование $\widehat{f}^+$ с $\widehat{\dot{f}}$ дает ($\widehat{f}^+$ в данном случае совпадает с $\widehat{f}$) $\widehat{\dot{f}}\widehat{f}^+ - \widehat{f}^+\widehat{\dot{f}} = -\dfrac{i\hbar}{m}Z$, так что[1]).

$$\sum_n N_{0n} \equiv \sum_n \frac{2m}{(e\hbar)^2}(E_n - E_0)|\langle n|d_x|0\rangle|^2 = Z. \qquad (149.10)$$

Величины N_{0n} называют *силами осцилляторов* соответствующих переходов. Введем некоторую среднюю атомную энергию I согласно соотношению

$$\ln I = \frac{\sum_n N_{0n}\ln(E_n - E_0)}{\sum_n N_{0n}} = \frac{1}{Z}\sum_n N_{0n}\ln(E_n - E_0). \qquad (149.11)$$

Используя (149.10), формулу (149.8) можно переписать в виде $\varkappa(q_0) = \dfrac{4\pi Ze^4}{mv^2}\ln\dfrac{q_0\hbar v}{I}$. Складывая с (149.9), окончательно получаем

$$\varkappa(q_1) = \frac{4\pi Ze^4}{mv^2}\ln\frac{q_1\hbar v}{I}. \qquad (149.12)$$

В эту формулу входит всего одна характерная для данного атома постоянная[2]).

[1]) К этому соотношению относится то же замечание, которое было сделано по поводу (149.5).

[2]) Для водорода $I = 0,55me^4/\hbar^2 = 14,9$ эВ. Для тяжелых атомов можно ожидать хорошей точности, если вычислить постоянную I с помощью метода Томаса–Ферми. Легко установить, как будут зависеть вычисленные та-

Выражая q_1 через угол рассеяния ϑ_1, согласно $q_1 = mv\vartheta_1/\hbar$ получим эффективное торможение при рассеянии на все углы $\vartheta \leqslant \vartheta_1$:

$$\varkappa(\vartheta_1) = 4\pi \frac{Ze^4}{mv^2} \ln \frac{mv^2\vartheta_1}{I}. \tag{149.13}$$

Если $q_1 a_0 \gg 1$ (т. е. $\vartheta_1 \gg v_0/v$), то можно выразить $\varkappa$ в виде функции от наибольшей передаваемой падающим электроном атому энергии. В предыдущем параграфе было указано, что при $qa_0 \gg 1$ происходит ионизация атома, причем практически весь импульс $\hbar\mathbf{q}$ и энергия передаются одному атомному электрону. Поэтому $\hbar\mathbf{q}$ и ε связаны друг с другом, как импульс и энергия электрона, т. е. $\varepsilon = \hbar^2 q^2/2m$. Подставляя в (149.12) $q_1^2 = 2m\varepsilon_1/\hbar^2$, получим эффективное торможение при столкновениях, сопровождающихся передачей энергии $\varepsilon \ll \varepsilon_1$:

$$\varkappa(\varepsilon_1) = \frac{2\pi Ze^4}{mv^2} \ln \frac{2m\varepsilon_1 v^2}{I^2}. \tag{149.14}$$

В заключение сделаем следующее замечание. Уровни энергии дискретного спектра атома связаны в основном с возбуждениями одного (внешнего) электрона; уже возбуждение двух электронов связано обычно с энергией, достаточной для ионизации атома. Поэтому в сумме интенсивностей осцилляторов переходы в состояния дискретного спектра составляют лишь долю порядка единицы; переходы же с ионизацией — порядка Z. Отсюда следует, что основную роль в торможении (тяжелыми атомами) играют столкновения, сопровождающиеся ионизацией,

З а д а ч а

Определить полное эффективное торможение электрона атомом водорода ($I = 0{,}55$ ат. единицы); при больших передачах энергии более быстрый из обоих сталкивающихся электронов принимается за первичный.

Р е ш е н и е. Когда первичный и вторичный электроны приобретают после столкновения сравнимые энергии, надо учитывать обменный эффект. Поэтому для торможения с передачей энергии от некоторого значения $\varepsilon_1 (1 \ll \varepsilon_1 \ll v^2)$ до наибольшего $\varepsilon_{\max} = E/2 = v^2/4$ (принятое нами определение первичного электрона!) надо пользоваться сечением (148.17):

$$\varkappa(\varepsilon_{\max}) - \varkappa(\varepsilon_1) = \frac{\pi}{E} \int\limits_{\varepsilon_1}^{E/2} \varepsilon \left[\frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{1}{(E-\varepsilon)^2} - \frac{1}{\varepsilon(E-\varepsilon)} \right] d\varepsilon = \frac{\pi}{E} \left(\ln \frac{E}{8\varepsilon_1} + 1 \right).$$

ким образом значения I от Z. В квазиклассическом случае разностям уровней энергии соответствуют собственные частоты системы частиц. Средняя собственная частота атома порядка величины v_0/a_0; поэтому мы можем заключить, что $I \sim \hbar v_0/a_0$. Скорости атомных электронов в модели Томаса–Ферми зависят от Z, как $Z^{2/3}$, а размеры атома — как $Z^{-1/3}$. Таким образом, находим, что I должно быть пропорционально Z: $I = \text{const} \cdot Z$. Из экспериментальных данных следует, что const ~ 10 эВ.

Складывая со (149.14), получим (в атомных единицах) [1])

$$\varkappa = \frac{4\pi}{v^2}\ln\left(\frac{v^2}{2I}\sqrt{e/2}\right) = \frac{4\pi}{v^2}\ln\frac{v^2}{0,94}.$$

§ 150. Неупругие столкновения тяжелых частиц с атомами

Условие применимости борновского приближения к столкновениям тяжелых частиц с атомами, выраженное через скорость частицы, остается тем же, что и для электронов: $v \gg v_0$.

Это непосредственно следует из общего условия (126.2) применимости теории возмущений, $Ua_0/\hbar v \ll 1$, если заметить, что масса частицы в него вообще не входит, а $Ua_0/\hbar$ есть величина порядка скорости атомных электронов.

В системе координат, в которой покоится центр инерции атома и частицы, сечение определяется общей формулой (148.3) (в которой теперь под m надо понимать приведенную массу частицы и атома). Удобнее, однако, рассматривать столкновение в системе координат, в которой покоится (до столкновения) рассеивающий атом. Для этого начинаем с формулы (148.1); в системе координат, в которой покоился атом до столкновения, аргумент у δ-функции, выражающий закон сохранения энергии, имеет вид

$$\frac{p'^2}{2M} - \frac{p^2}{2M} + \frac{(\mathbf{p}'-\mathbf{p})^2}{2M_a} + E_n - E_0, \tag{150.1}$$

где M — масса падающей частицы, M_a — масса атома; третий член представляет собой кинетическую энергию отдачи атома (которой при столкновении с электроном можно было полностью пренебречь).

При столкновении быстрой тяжелой частицы с атомом изменение импульса частицы почти всегда мало по сравнению с ее первоначальным импульсом. Если это условие выполняется, то в аргументе у δ-функции можно пренебречь энергией отдачи атома, после чего мы вернемся в точности к формуле (148.3), в которой только надо заменить m на массу M падающей частицы (не на приведенную массу частицы и атома!). Имея в виду, что передача импульса предполагается малой по сравнению с первоначальным импульсом, полагаем $p \approx p'$; таким образом, для сечения в системе координат, в которой атом до столкновения

[1]) Для столкновений позитрона с атомом водорода обменный эффект отсутствует, и полное торможение получается просто подстановкой в (149.14) $\varepsilon_{\max} = E = v^2/2$ вместо ε_1: $\varkappa = (4\pi/v^2)\ln(v^2/0{,}55)$.

покоится, получим формулу

$$d\sigma_n = \frac{M^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|\iint U e^{-i\mathbf{qr}}\psi_n^*\psi_0 d\tau\, dV\right|^2 do. \tag{150.2}$$

Учитывая, что заряд частицы может отличаться от заряда электрона, будем писать ze^2 вместо e^2, где ze есть заряд падающей частицы. Общая формула для неупругого рассеяния, написанная в форме (148.9)

$$d\sigma_n = 8\pi\left(\frac{ze^2}{\hbar v}\right)^2\left|\left\langle n\left|\sum_a e^{-i\mathbf{qr}_a}\right|0\right\rangle\right|^2\frac{dq}{q^3}, \tag{150.3}$$

не содержит массу частицы. Отсюда следует, что и все получающиеся из нее формулы остаются применимыми и к столкновениям тяжелых частиц, если только эти формулы выражены через v и q.

Легко сообразить, как должны быть видоизменены формулы, выраженные через угол рассеяния ϑ (угол отклонения сталкивающейся с атомом тяжелой частицы). Для этого предварительно замечаем, что при неупругом столкновении тяжелой частицы угол ϑ всегда мал. Действительно, при большой (по сравнению с импульсами атомных электронов) передаче импульса можно рассматривать неупругое столкновение с атомом как упругое столкновение со свободными электронами; но при столкновении тяжелой частицы с легкой (электроном) тяжелая частица почти не отклоняется. Другими словами, передача импульса от тяжелой частицы атому мала по сравнению с первоначальным импульсом частицы (исключение составляет упругое рассеяние на большие углы, которое, однако, крайне маловероятно).

Таким образом, во всей области углов можно положить

$$q = \frac{1}{\hbar}\sqrt{\left(\frac{E_n - E_0}{v}\right)^2 + (Mv\vartheta)^2}, \tag{150.4}$$

что фактически сводится к

$$q\hbar \approx Mv\vartheta \tag{150.5}$$

везде, за исключением только самых малых углов. С другой стороны, рассматривая столкновения электронов с атомом, мы писали (для малых углов)

$$q = \frac{1}{\hbar}\sqrt{\left(\frac{E_n - E_0}{v}\right)^2 + (mv\vartheta)^2}.$$

Сравнение обоих выражений позволяет заключить, что формулы, полученные нами для столкновений электронов с атомами,

выраженные через скорость и угол отклонения, переводятся в формулы для столкновения тяжелых частиц заменой везде (в том числе в элементе телесного угла $do = 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \approx 2\pi\vartheta\, d\vartheta$):

$$\vartheta \to \frac{M}{m}\vartheta, \tag{150.6}$$

при той же скорости v налетающей частицы. Качественно это означает, что вся картина рассеяния на малые углы оказывается (при заданной скорости) суженной в отношении m/M.

Полученные правила относятся также и к упругому рассеянию на малые углы. Произведя преобразование (150.6) в формуле (139.4) с $\vartheta \ll 1$, получим сечение

$$d\sigma_e = 8\pi\Big(\frac{ze^2}{Mv^2}\Big)^2\Big[Z - F\Big(\frac{Mv\vartheta}{\hbar}\Big)\Big]^2\frac{d\vartheta}{\vartheta^3}. \tag{150.7}$$

Что касается упругого рассеяния тяжелых частиц на углы $\vartheta \sim 1$, то оно сводится к резерфордовскому рассеянию на ядре атома.

Особого рассмотрения требует неупругое рассеяние с ионизацией атома при большой передаче импульса. В отличие от того, что мы имели при ионизации электроном, здесь никаких обменных эффектов, разумеется, нет. Для тяжелых частиц характерно, что большая передача импульса ($qa_0 \gg 1$) отнюдь не означает отклонения на большой угол; ϑ всегда остается малым. Сечение ионизации с испусканием электрона с энергией между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ получится непосредственно из формулы (148.25), которую мы пишем в виде

$$d\sigma_r = 8\pi\Big(\frac{ze^2}{\hbar v}\Big)^2 Z\frac{dq}{q^3}$$

и полагаем $\hbar^2q^2/2m = \varepsilon$ (весь импульс $\hbar\mathbf{q}$ передается одному атомному электрону). Это даст

$$d\sigma_\varepsilon = \frac{2\pi Z z^2 e^4}{mv^2}\frac{d\varepsilon}{\varepsilon^2}. \tag{150.8}$$

При столкновениях тяжелых частиц с атомами особый интерес представляют интегральные эффективные сечения и торможения.

Полное сечение неупругого рассеяния определяется прежней формулой (148.26). Полное эффективное торможение получается подстановкой в (149.12) вместо q_1 максимальной возможной передачи импульса $q_{\max}$. Последнюю легко выразить через скорость частицы следующим образом. Поскольку $\hbar q_{\max}$ все еще мало по сравнению с первоначальным импульсом Mv частицы,

то изменение ее энергии связано с изменением импульса соотношением $\Delta E = \mathbf{v} \cdot \hbar\mathbf{q}$.

С другой стороны при большой передаче импульса вся эта энергия передается в основном одному атомному электрону, так что мы можем написать

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} = \hbar \mathbf{v}\mathbf{q} \leqslant \hbar v q.$$

Отсюда имеем $\hbar q \leqslant 2mv$, т. е.

$$\hbar q_{\max} = 2mv, \quad \varepsilon_{\max} = 2mv^2. \tag{150.9}$$

Отметим, что наибольший угол отклонения частицы при неупругом рассеянии равен

$$\vartheta_{\max} = \frac{\hbar q_{\max}}{Mv} = \frac{2m}{M}.$$

Подставляя (150.9) в (149.12), получим полное эффективное торможение тяжелой частицы:

$$\varkappa = \frac{4\pi Z z^2 e^4}{mv^2} \ln \frac{2mv^2}{I}. \tag{150.10}$$

§ 151. Рассеяние нейтронов

В ряде физических задач теории столкновений мы встречаемся с необходимостью выяснить влияние, которое оказывает на процесс рассеяния собственное движение рассеивающих центров. В определенных условиях оказывается возможным применить к решению таких задач своеобразную теорию возмущений, развитую *Ферми* (1936), хотя к рассеянию на каждом центре самом по себе теория возмущений может и не быть применимой. К такого рода вопросам относится, в частности, задача о рассеянии медленных нейтронов на системе атомов, скажем, на молекуле.

Для определенности будем говорить ниже именно об этой задаче.

Электроны практически не рассеивают нейтронов, так что все рассеяние фактически происходит на ядрах[1]). Будем считать, что амплитуда рассеяния отдельным ядром мала по сравнению с межатомными расстояниями. Тогда амплитуда волны,

[1]) Подразумевается также, что молекула не обладает магнитным моментом. В противном случае имеется еще специфический эффект рассеяния, связанного со взаимодействием магнитных моментов молекулы и нейтрона.

рассеянной каждым из ядер в молекуле, становится малой уже в точках нахождения других ядер. В этих условиях амплитуда рассеяния молекулой сводится к сумме амплитуд рассеяния отдельными ядрами.

К столкновению нейтрона с ядром теория возмущений, вообще говоря, неприменима; хотя радиус действия ядерных сил мал, но в пределах этого радиуса силы очень велики. Существенно, однако, что амплитуда рассеяния медленного нейтрона (длина волны нейтрона велика по сравнению с размерами ядра) есть постоянная величина, не зависящая от скорости. Пусть f_a — амплитуда рассеяния на a-м ядре; $|f_a|^2 do$ — дифференциальное сечение упругого рассеяния нейтрона на свободном ядре (в системе их центра инерции).

Постоянная амплитуда может быть формальным образом получена из теории возмущений, если описывать взаимодействие нейтрона с ядром «точечной» потенциальной энергией

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2}{M} f\delta(\mathbf{r}), \tag{151.1}$$

где M — приведенная масса нейтрона и ядра. При подстановке этого выражения в формулу Борна (126.4) δ-функция обращает интеграл в постоянную величину, не зависящую от $\mathbf{q}$. Определенное таким образом «поле» $U(\mathbf{r})$ называют *псевдопотенциалом*. Подчеркнем, что возможность его введения связана именно с постоянством f.

В общем случае произвольной энергии нейтрона амплитуда рассеяния зависит от начального и конечного импульсов $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ в отдельности, а не только от их разности $\mathbf{q}$; между тем амплитуда, вычисленная в борновском приближении, может зависеть только от $\mathbf{q}$ [1]).

Если рассеивающее ядро совершает заданное движение (например, колебания в молекуле), то при усреднении по этому движению взаимодействие (151.1) «размазывается» по области с размерами, вообще говоря, большими по сравнению с амплитудой рассеяния f. Для такого «размазанного» взаимодействия выполняется условие (126.1) применимости борновского приближения.

[1]) Подчеркнем также, что хотя псевдопотенциал дает правильное значение амплитуды рассеяния при формальном применении теории возмущений, это отнюдь не означает, что теория возмущений действительно применима к такому полю. Напротив, для потенциальной ямы с глубиной U_0, стремящейся к бесконечности по закону $U_0 a^3 = \text{const}$ (a — стремящийся к нулю радиус ямы), условия (126.1), (126.2) заведомо не выполняются.

Таким образом, будем описывать взаимодействие нейтрона с молекулой псевдопотенциалом

$$U(\mathbf{r}) = -2\pi\hbar^2 \sum_a \frac{f_a}{M_a}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a), \tag{151.2}$$

где суммирование производится по всем ядрам в молекуле; $\mathbf{R}_a$ — их радиусы-векторы; $\mathbf{r}$ — радиус-вектор нейтрона. Подставив это выражение в формулу теории возмущений (148.3) (с приведенной массой молекулы и нейтрона $M_\text{м}$ в качестве m), получим следующую формулу для сечения рассеяния нейтрона молекулой в системе их центра инерции:

$$d\sigma_n = M_\text{м}^2 \frac{p'}{p}\left|\sum_a \frac{f_a}{M_a}\langle n|e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_a}|0\rangle\right|^2 do. \tag{151.3}$$

Матричные элементы берутся здесь по волновым функциям стационарных состояний движения ядер с энергиями E_0 и E_n, а импульсы p и p' связаны друг с другом законом сохранения энергии

$$\frac{p^2 - p'^2}{2M_\text{м}} = E_n - E_0.$$

Формула (151.3) описывает неупругое столкновение, сопровождающееся определенным изменением состояния движения ядер в молекуле (переход $0 \to n$). Она решает поставленную задачу: по амплитудам рассеяния нейтронов на свободных ядрах (предполагающимся известными) ею определяется сечение рассеяния на молекуле с учетом собственного движения ядер и с учетом интерференционных эффектов от рассеяния на различных ядрах.

Если ядра обладают отличным от нуля спином, то должно быть еще учтено, что амплитуды рассеяния f_a зависят от суммарного спина рассеивающего ядра и нейтрона. Это может быть сделано следующим образом.

Суммарный спин ядра и нейтрона может принимать два значения: $j_a = i_a \pm 1/2$, где i_a — спин ядра; соответствующие значения амплитуды рассеяния обозначим через f_a^+ и f_a^-. Составим спиновый оператор, собственные значения которого при определенных значениях j_a были бы равны соответственно f_a^+ и f_a^-. Таковым является

$$\widehat{f}_a = a_a + b_a \widehat{\mathbf{s}}\,\widehat{\mathbf{i}}_a, \tag{151.4}$$

где $\widehat{\mathbf{i}}_a$ и $\widehat{\mathbf{s}}$ — операторы спинов ядра и нейтрона, а коэффициенты a_a и b_a даются формулами

$$a_a = \frac{1}{2i_a+1}[(i_a+1)f_a^+ + i_a f_a^-], \quad b_a = \frac{2}{2i_a+1}(f_a^+ - f_a^-). \tag{151.5}$$

В этом легко убедиться, заметив, что при заданном значении j собственное значение оператора $\widehat{\mathbf{i}}\widehat{\mathbf{s}}$ есть

$$\mathbf{si} = \frac{1}{2}\Big[j(j+1) - i(i+1) - \frac{3}{4}\Big].$$

Операторы (151.4) и должны быть подставлены в формулу (151.3) вместо f_a со взятием от них матричных элементов, отвечающих рассматриваемому переходу. Если падающие нейтроны и ядра мишени не поляризованы, то сечение рассеяния должно быть соответствующим образом усреднено.

З а д а ч и

1. Произвести усреднение формулы (151.3), предполагая направление спинов нейтронов и ядер распределенными полностью беспорядочным образом. Все ядра в молекуле — различные.

Р е ш е н и е. Усреднения по направлениям спинов нейтронов и ядер независимы, а каждый из них при усреднении дает нуль; поэтому $\overline{\mathbf{si}_a} = 0$. Если молекула не содержит одинаковых атомов, то обменное взаимодействие ядерных спинов отсутствует, и в силу ничтожности их непосредственного взаимодействия направления спинов различных ядер в молекуле можно считать независимыми; поэтому обращаются в нуль при усреднении также и произведения вида $(\mathbf{si}_1)(\mathbf{si}_2)$. Для квадратов же $(\mathbf{si})^2$ имеем

$$\overline{(\mathbf{si})^2} = \frac{1}{3}\mathbf{s}^2\mathbf{i}^2 = \frac{s(s+1)i(i+1)}{3} = \frac{i(i+1)}{4}.$$

В результате получаем следующее выражение для усредненного сечения:

$$d\sigma_n = M_{\text{м}}^2\frac{p'}{p}\Big\{\Big|\sum_a \frac{a_a}{M_a}\langle n|e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_a}|0\rangle\Big|^2 + \frac{1}{4}\sum_a \frac{i_a(i_a+1)}{M_a^2}b_a^2|\langle n|e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_a}|0\rangle|^2\Big\}\,do.$$

2. Применить формулу (151.3) к рассеянию медленных нейтронов на пара- и ортоводороде (*J. Schwinger, E. Teller*, 1937).

Р е ш е н и е. До вычисления матричных элементов спиновых операторов выражение (151.3) для рассеяния на молекуле H_2 имеет вид

$$d\sigma_n = \frac{16p'}{9p}|a\langle n|e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}/2} + e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}/2}|0\rangle + b\widehat{\mathbf{s}}\langle n|\widehat{\mathbf{i}}_1 e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}/2} + \widehat{\mathbf{i}}_2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}/2}|0\rangle|^2 do, \qquad (1)$$

$$a = \frac{1}{4}(3f^+ + f^-), \quad b = f^+ - f^-$$

($\pm r/2$ — радиусы-векторы двух ядер в молекуле относительно их центра инерции).

Вращательные и колебательные состояния молекулы определяются квантовыми числами K, M_K, v (совокупность которых и надо понимать под n в (1)). В основном электронном состоянии молекулы H_2 четные значения K возможны лишь при полном ядерном спине $I = 0$ (параводород), а нечетные K — при $I = 1$ (ортоводород) (см. § 86). Поэтому следует различать два случая: 1) переходы между вращательными состояниями со значениями K одинаковой четности, возможные лишь без изменения I (переходы орто–орто и пара–пара), 2) переходы между состояниями со значениями K различной четности, возможные лишь с изменением I (переходы орто–пара и пара–орто).

В первом случае имеем

$$\langle n|e^{-i\mathbf{qr}/2}|0\rangle = \langle n|e^{i\mathbf{qr}/2}|0\rangle\Big\langle n\Big|\cos\frac{\mathbf{qr}}{2}\Big|0\Big\rangle$$

(следует помнить, что вращательная волновая функция умножается на $(-1)^K$ при изменении знака $\mathbf{r}$). Спиновый оператор в (1) превращается тогда в $2a + bs\widehat{\mathbf{I}}$, где $\widehat{\mathbf{I}} = \widehat{\mathbf{i}}_1 + \widehat{\mathbf{i}}_2$. Этот оператор диагонален по I в соответствии со сказанным выше. Квадрат $(2a + b\mathbf{sl})^2$ усредняется, как в задаче 1, и дает

$$4a^2 + \frac{b^2}{4}I(I+1).$$

В результате получим

$$d\sigma_n = \frac{4p'}{9p}\Big|\Big\langle n\Big|\cos\frac{\mathbf{qr}}{2}\Big|0\Big\rangle\Big|^2\{(3f^+ + f^-)^2 + I(I+1)(f^+ - f^-)^2\}\,do. \qquad (2)$$

Во втором случае

$$\langle n|e^{i\mathbf{qr}/2}|0\rangle = -\langle n|e^{i\mathbf{qr}/2}|0\rangle = i\Big\langle n\Big|\sin\frac{\mathbf{qr}}{2}\Big|0\Big\rangle,$$

и спиновый оператор в (1) сводится к $\widehat{\mathbf{s}}(\widehat{\mathbf{i}}_1 - \widehat{\mathbf{i}}_2)$; он имеет лишь недиагональные по I матричные элементы. Квадрат модуля этих элементов, просуммированный по всем возможным значениям проекции полного спина $\mathbf{I}'$ в конечном состоянии, вычисляется как среднее значение (диагональный элемент) квадрата $(\mathbf{s}, \mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2)^2$ (см. примеч. на с. 704) и равен

$$\overline{(\mathbf{s}, \mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2)^2} = \frac{1}{3}\cdot\frac{3}{4}\overline{(\mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2)^2} = \frac{1}{4}(2\mathbf{i}_1^2 + 2\mathbf{i}_2^2 - \mathbf{I}^2) = \frac{1}{4}[3 - I(I+1)].$$

В результате получим

$$d\sigma_n = (1)(3)\frac{4p'}{9p}\Big|\Big\langle n\Big|\sin\frac{\mathbf{qr}}{2}\Big|0\Big\rangle\Big|^2(f^+ - f^-)^2\,do, \qquad (3)$$

где коэффициент (1) относится к орто–пара-переходам, а коэффициент (3) — к пара–орто-переходам.

Если нейтроны настолько медленны, что их длина волны велика также и по сравнению с размерами молекулы, то в матричных элементах в (2) и (3) можно положить $\cos(\mathbf{qr}/2) = 1$, $\sin(\mathbf{qr}/2) = 0$, в результате чего все они обращаются в нуль, за исключением диагонального элемента 00; естественно, что в этих условиях возможно лишь упругое рассеяние. Сечение упругого рассеяния в этом случае

$$d\sigma_e = \frac{4}{9}[(3f^+ + f^-)^2 + I(I+1)(f^+ - f^-)^2]\,do.$$

3. Определить сечение рассеяния нейтронов на связанном протоне, рассматриваемом как изотропный пространственный осциллятор с частотой ω (*E. Fermi*, 1936).

Р е ш е н и е. Рассматривая протон как колеблющийся вокруг закрепленной в пространстве точки, мы должны положить в формуле (151.3), по смыслу ее вывода, $M_м = M$ и $M_a = M/2$ (M — масса протона). Тогда

$$d\sigma_n = \frac{p'}{p}\frac{\sigma_0}{\pi}\sum\Big|\int e^{-i\mathbf{qr}}\psi_{000}(\mathbf{r})\psi_{n_1n_2n_3}(\mathbf{r})\,dV\Big|^2 do,$$

где $\sigma_0 = 4\pi|f|^2$ — сечение рассеяния на свободном протоне, а $\psi_{n_1n_2n_3}$ — собственные функции пространственного осциллятора, соответствующие уровням энергии $E_n = \hbar\omega(n+3/2)$; суммирование производится по всем значениям n_1, n_2, n_3 с заданной суммой $n_1+n_2+n_3 = n$. Функции $\psi_{n_1n_2n_3}$ представляют собой произведения волновых функций трехлинейных осцилляторов (см. задачу 4 § 33). Поэтому нужный нам интеграл разбивается на произведение трех интегралов вида

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{iq_x x}{2} - \frac{\alpha^2 x^2}{2} - \frac{\alpha^2 x^2}{2}\right) H_{n_1}(\alpha x)\, dx$$

($\alpha = \sqrt{M\omega/\hbar}$), которые вычисляются путем подстановки $H_n(x)$ в виде (а.4) и n-кратного интегрирования по частям. В результате получим

$$d\sigma_n = \frac{1}{\pi}\frac{v'}{v}\frac{\sigma_0}{2^n\alpha^{2n}} \sum \frac{q_x^{2n_1} q_y^{2n_2} q_z^{2n_3}}{n_1!n_2!n_3!} \exp\left(-\frac{q^2}{2\alpha^2}\right) do.$$

Суммирование производится по биномиальной формуле, и окончательно находим

$$d\sigma_n = \frac{\sigma_0}{\pi n!}\sqrt{\frac{E'}{E}}\left(\frac{q^2}{2\alpha^2}\right)^n \exp\left(-\frac{q^2}{2\alpha^2}\right) do.$$

В частности, сечение упругого рассеяния ($n=0$, $E=E'$)

$$d\sigma_e = \frac{\sigma_0}{\pi}\exp\left(-\frac{q^2}{2\alpha^2}\right) do, \quad \sigma_e = \sigma_0\frac{\hbar\omega}{E}\left[1-\exp\left(-\frac{4E}{\hbar\omega}\right)\right].$$

Если $E/\hbar\omega \to 0$, то $\sigma_e \to 4\sigma_0$.

§ 152. Неупругое рассеяние при больших энергиях

Эйкональное приближение, использованное в § 131 для задачи о взаимном рассеянии двух частиц, может быть обобщено таким образом, чтобы охватить собой также и процессы (в том числе неупругие) при столкновениях быстрой частицы с системой частиц — «мишенью» (*R. J. Glauber*, 1958).

В этом обобщении основные предположения остаются прежними. Энергия падающей частицы E предполагается настолько большой, что $E \gg |U|$ и $ka \gg 1$, где U — энергия ее взаимодействия с частицами мишени, а a — радиус этого взаимодействия. Рассматривается рассеяние с относительно малой передачей импульса: изменение $\hbar\mathbf{q}$ импульса падающей частицы мало по сравнению с ее первоначальным импульсом $\hbar\mathbf{k}$: $q \ll k$. Это условие подразумевает теперь, однако, не только малость угла рассеяния, но и относительную малость передаваемой энергии.

Кроме того, будем считать, что скорость падающей частицы v велика по сравнению со скоростями v_0 частиц внутри мишени:

$$v \gg v_0. \tag{152.1}$$

Для рассеяния заряженных частиц на атомах это условие равносильно применимости борновского приближения (ср. § 148, 150): из $v \gg v_0$ автоматически следует $|U|a/\hbar v \ll 1$; необходимости в развиваемой здесь теории в этом случае, следовательно, вообще не возникает. Иная ситуация, однако, имеет место для ядерных мишеней, в которых частицы связаны не кулоновыми, а ядерными силами. Ниже мы будем, для определенности, говорить о рассеянии быстрой частицы на ядре [1]).

Условие (152.1) позволяет рассматривать движение падающей частицы при заданных положениях нуклонов в ядре [2]). Другими словами, волновая функция системы частица + мишень может быть представлена в виде

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) = \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)\Phi_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots). \qquad (152.2)$$

Здесь $\Phi_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)$ — волновая функция некоторого (i-го) внутреннего состояния ядра ($\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots$ — радиусы-векторы нуклонов в нем). Множитель же $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_1\mathbf{R}_2, \dots)$ — волновая функция рассеиваемой частицы ($\mathbf{r}$ — ее радиус-вектор) при заданных значениях $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$,..., играющих роль параметров в уравнении Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_a U_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)\right]\varphi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\varphi, \qquad (152.3)$$

где $U_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ — энергия взаимодействия частицы с a-м нуклоном, $\hbar\mathbf{k}$ — ее импульс на бесконечности [3]).

Если мы найдем решение уравнения (152.3) с асимптотической формой

$$\varphi = e^{i\mathbf{kr}} + F(\mathbf{n}', \mathbf{n}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)\frac{e^{ikr}}{r} \qquad (152.4)$$

($\mathbf{n}' = \mathbf{r}/r$, $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$), то волновая функция (152.2)

$$\psi = e^{i\mathbf{kr}}\Phi_i + F\Phi_i\frac{e^{ikr}}{r} \qquad (152.5)$$

будет описывать рассеяние на ядре, находящемся (до столкновения) в своем i-м состоянии; падающая волна $e^{i\mathbf{kr}}$ входит в (152.5)

[1]) Для сколько-нибудь тяжелых ядер условие (152.1) приводит к релятивистским скоростям v. Излагая в этом параграфе формальный аппарат в рамках нерелятивистской теории, мы оставляем в стороне вопрос о его фактической применимости к тем или иным конкретным процессам рассеяния.

[2]) Такое приближение аналогично тому, которое лежит в основе теории молекул, где электронное состояние рассматривается при заданном расположений ядер.

[3]) В (152.3) предполагается, что взаимодействие частицы с ядром сводится к сумме ее парных взаимодействий с отдельными нуклонами.

в произведении с Φ_i. Второй член в (152.5) представляет рассеянную волну. Однако это выражение пригодно для определения амплитуды рассеяния лишь при условии достаточно малого изменения энергии падающей частицы, т. е. малого изменения внутренней энергии ядра; рассматривая движение частицы в постоянном поле «неподвижно закрепленных» нуклонов (чему соответствует уравнение (152.3)), мы тем самым пренебрегаем возможным изменением энергии этого движения.

Для выделения амплитуды рассеяния с определенным изменением внутреннего состояния ядра надо представить ψ в виде

$$\psi = e^{i\mathbf{kr}}\Phi_i + \sum_f f_{fi}(\mathbf{n}', \mathbf{n})\Phi_f \frac{e^{ikr}}{r}, \tag{152.6}$$

где суммирование производится по различным состояниям ядра; $f_{fi}(\mathbf{n}', \mathbf{n})$ и даст тогда искомую амплитуду рассеяния с заданным переходом ядра $i \to f$ как функцию от угла рассеяния (угол между $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$). Сравнив (152.6) с (152.5), найдем, что

$$f_{fi}(\mathbf{n}', \mathbf{n}) = \int \Phi_f^* F \Phi_i d\tau, \tag{152.7}$$

где $d\tau = d^3R_1 d^3R_2 \ldots$ — элемент конфигурационного пространства ядра. Снова подчеркнем, что эта формула применима лишь при сравнительно малой разности энергий состояний i и f.

Само решение (152.4) уравнения (152.3) находится описанным в § 131 способом [1]). Аналогично формуле (131.7) имеем

$$F(\mathbf{n}', \mathbf{n}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots) = \frac{k}{2\pi i}\int [S(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots) - 1]e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}} d^2\rho, \tag{152.8}$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} S(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots) &= \exp[2i\delta(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots)], \\ \delta(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots) &= \sum_a \delta_a(\boldsymbol{\rho} - \mathbf{R}_{a\perp}), \\ \delta_a(\boldsymbol{\rho} - \mathbf{R}_{a\perp}) &= -\frac{1}{2\hbar v}\int_{-\infty}^{\infty} U_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)\, dz. \end{aligned} \tag{152.9}$$

[1]) В § 131 было отмечено, что исходное выражение волновой функции (131.4) применимо лишь на расстояниях $a \ll ka^2$. Это обстоятельство не было существенно для дальнейшего вывода в § 131. Но при рассеянии на системе частиц (ядре) оно приводит к дополнительному ограничительному условию. Необходимо, чтобы выражение (131.4) было применимым во всем объеме рассеивающей системы, т. е. должно быть $R_0 \ll ka^2$, где R_0 — радиус ядра (а a — радиус действия потенциалов U).

Напомним, что $\boldsymbol{\rho}$ — проекция радиуса-вектора $\mathbf{r}$ на плоскость xy, перпендикулярную к $\mathbf{k}$ ($\mathbf{R}_{a\perp}$ — такая же проекция радиуса-вектора $\mathbf{R}_a$); $\hbar\mathbf{q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}$ — изменение импульса рассеиваемой частицы, причем в (152.8) входят лишь поперечные его компоненты. Функции δ_a определяют амплитуды упругого рассеяния частицы на отдельных свободных нуклонах согласно

$$f^{(a)} = \frac{k}{2\pi i}\int \{\exp[2i\delta_a(\boldsymbol{\rho}) - 1]e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}d^2\rho. \tag{152.10}$$

При $i = f$ находим из (152.7), (152.8) амплитуду упругого рассеяния на ядре:

$$f_{ii}(\mathbf{n}', \mathbf{n}) = \frac{k}{2\pi i}\int [\overline{S}(\boldsymbol{\rho}) - 1]e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}d^2\rho, \tag{152.11}$$

где черта означает усреднение по внутреннему состоянию ядра:

$$\overline{S}(\boldsymbol{\rho}) = \int S(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)|\Phi_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)|^2 d\tau. \tag{152.12}$$

Эта формула обобщает прежнюю формулу (131.7).

Положив в (152.11) $\mathbf{n}' = \mathbf{n}$ и воспользовавшись оптической теоремой (142.10), получим полное сечение рассеяния

$$\sigma_t = 2\int (1 - \mathrm{Re}\ \overline{S})d^2\rho. \tag{152.13}$$

Интегральное сечение упругого рассеяния σ_e получается интегрированием $|f_{ii}|^2$ по направлениям $\mathbf{n}'$. При малых углах рассеяния θ имеем $q \approx k\theta$ и элемент телесных углов $do \approx d^2q/k^2$. Поэтому

$$\sigma_e = \int |f_{ii}|^2 \frac{d^2q}{k^2}.$$

Представив $f_{ii}^* f_{ii}$ с f_{ii} из (152.11) в виде двойного интеграла (по $d^2\rho\, d^2\rho'$), интегрируем по d^2q с помощью формулы

$$\int e^{-i\mathbf{q}(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}')}d^2q = (2\pi)^2\delta(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}'),$$

после чего δ-функция устраняется интегрированием по $d^2\rho'$. В результате находим

$$\sigma_e = \int |\overline{S} - 1|^2 d^2\rho. \tag{152.14}$$

Наконец, полное сечение реакций

$$\sigma_r = \sigma_t - \sigma_e = \int (1 - |\overline{S}|^2)\, d^2\rho. \tag{152.15}$$

Обратим внимание на соответствие выражений (152.13)–(152.15) с общими формулами (142.3)–(142.5). Переходя в последних от суммирования (по большим l) к интегрированию по $d^2\rho$ (с $\rho = l/k$) и заменив S_l на функцию $\overline{S}(\boldsymbol{\rho})$, мы получим (152.13)–(152.15).

З а д а ч и

1. Выразить амплитуду упругого рассеяния быстрой частицы на дейтроне через амплитуды рассеяния на протоне и нейтроне (*R. J. Glauber*, 1955).

Р е ш е н и е. Согласно (152.11) амплитуда упругого рассеяния на дейтроне

$$f^d(\mathbf{q}) = \frac{k}{2\pi i}\int |\psi_d(\mathbf{R})|^2 \left\{\exp\left[2i\delta_n\left(\boldsymbol{\rho} - \frac{\mathbf{R}_\perp}{2}\right) + 2i\delta_p\left(\boldsymbol{\rho} + \frac{\mathbf{R}_\perp}{2}\right)\right] - 1\right\}\times$$
$$\times\, e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}} d^3R\, d^2\rho. \quad (1)$$

Здесь $\psi_d(\mathbf{R})$ — волновая функция относительного движения нейтрона (n) и протона (p) в дейтроне; $\mathbf{R} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_p$, а $\mathbf{R}_\perp$ — проекция $\mathbf{R}$ на плоскость, перпендикулярную к волновому вектору падающей частицы $\mathbf{k}$. Представим разность в фигурных скобках в (1) в виде

$$\exp(2i\delta_n + 2i\delta_p) - 1 = (e^{2i\delta_n} - 1) + (e^{2i\delta_p} - 1) + (e^{2i\delta_n} - 1)(e^{2i\delta_p} - 1).$$

После этого интегралы преобразуются с учетом определения амплитуд рассеяния на нейтроне ($f^{(n)}$) и протоне ($f^{(p)}$) согласно (152.10) и обратных формул

$$\exp[2i\rho_a(\boldsymbol{\rho})] - 1 = \frac{2\pi i}{k}\int f^{(a)}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}} \frac{d^2q}{(2\pi)^2}.$$

В результате находим

$$f^{(d)}(\mathbf{q}) = f^{(n)}(\mathbf{q})F(\mathbf{q}) + f^{(p)}(\mathbf{q})F(-\mathbf{q}) -$$
$$- \frac{1}{2\pi i k}\int F(2\mathbf{q}') f^{(n)}\left(\frac{\mathbf{q}}{2} + \mathbf{q}'\right) f^{(p)}\left(\frac{\mathbf{q}}{2} - \mathbf{q}'\right) d^2q', \quad (2)$$

где

$$F(\mathbf{q}) = \int |\psi_d(\mathbf{R})|^2 e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}/2} d^3R$$

— формфактор дейтрона.

Положив в (2) $\mathbf{q} = 0$ (причем $F(0) = 1$) и воспользовавшись оптической теоремой (142.10), найдем полное сечение рассеяния на дейтроне:

$$\sigma_t^{(d)} = \sigma_t^{(n)} + \sigma_t^{(p)} + \frac{2}{k^2}\,\mathrm{Re}\int F(2\mathbf{q}) f^{(n)}(\mathbf{q}) f^{(p)}(-\mathbf{q})\, d^2q. \quad (3)$$

2. Определить сечение распада быстрого дейтрона на независимые нейтрон и протон при рассеянии на тяжелом поглощающем ядре; радиус ядра R_0 велик по сравнению с длиной волны дейтрона ($kR_0 \gg 1$, $\hbar\mathbf{k}$ — импульс дейтрона) и по сравнению с радиусом дейтрона (*Е. Л. Фейнберг*, 1954; *R. J. Glauber*, 1955; *А. И. Ахиезер* и *А. Г. Ситенко*, 1955).

Р е ш е н и е. По отношению к падающей дейтронной плоской волне большое ($kR_0 \gg 1$) поглощающее ядро играет роль непрозрачного экрана, на котором волна дифрагирует. Волновая функция падающих дейтронов: $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}\psi_d(R)$, где $\psi_d(R)$ — внутренняя волновая функция дейтрона

($\mathbf{R} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_p$ — радиус-вектор между нейтроном и протоном в дейтроне, $\mathbf{r} = (\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_p)/2$ — радиус-вектор их центра инерции). Наличие поглощающего ядра приводит к «выеданию» части этой функции, отвечающей поперечным координатам нейтрона и протона ($\boldsymbol{\rho}_n$ и $\boldsymbol{\rho}_p$), попадающим в область «тени» ядра, т. е. внутрь круга радиуса R_0. Другими словами, волновая функция становится равной

$$\psi = e^{i\mathbf{kr}} S(\boldsymbol{\rho}_n, \boldsymbol{\rho}_p)\psi_d(R),$$

где $S = 1$ при ρ_n, $\rho_p \geqslant R_0$ и $S = 0$, если хотя бы одно из ρ_n или ρ_p меньше R_0 [1]). Эта функция (без множителя ψ_d) отвечает выражению падающей волны в виде (131.5) (в ней дифракционное искривление лучей не учитывается); поэтому и множитель S имеет тот же смысл, что и в § 131, 152.

Аналогично (152.13), (152.14) полное сечение рассеяния дейтрона σ_t (включающее все неупругие процессы) и сечение упругого рассеяния σ_e даются формулами

$$\sigma_t = 2\int (1 - \overline{S})\, d^2\rho, \quad \sigma_e = \int (\overline{S} - 1)^2\, d^2\rho,$$

где $\boldsymbol{\rho} = (\boldsymbol{\rho}_n + \boldsymbol{\rho}_p)/2$ и учтена вещественность S; усреднение S производится по основному состоянию дейтрона:

$$\overline{S}(\rho) = \int S\psi_d^2 d^3R.$$

В качестве ψ_d достаточно взять функцию

$$\psi_d = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}}\,\frac{e^{-\varkappa R}}{R},$$

справедливую на расстояниях R вне радиуса действия ядерных сил, действующих между нейтроном и протоном (ср. (133.14); $\varkappa = \sqrt{m|\varepsilon|}/\hbar$, где $|\varepsilon|$ — энергия связи дейтрона; m — масса нуклона). По определению S разность $1 - S$ отлична от нуля, если один или оба из двух нуклонов попадают внутрь круга радиуса R_0 и поглощаются ядром; поэтому

$$\sigma_{\text{захв}} = \int (1 - \overline{S})\, d^2\rho = \sigma_t/2 \tag{1}$$

есть сечение захвата одного или обоих нуклонов. С другой стороны, $\sigma_t = \sigma_{\text{захв}} + \sigma_e + \sigma_{\text{расп}}$, где $\sigma_{\text{расп}}$ — интересующее нас сечение «дифракционного» распада дейтрона. Отсюда

$$\sigma_{\text{расп}} = \frac{1}{2}\sigma_t - \sigma_e = \int \overline{S}(1 - \overline{S})\, d^2\rho. \tag{2}$$

При $R_0\varkappa \gg 1$ в интеграле (2) существенны малые ($\sim 1/\varkappa$) расстояния от края ядра; тогда интегрирование вдоль края дает множитель $2\pi R_0$, а интегрирование в перпендикулярном направлении можно производить так, как если бы область тени была ограничена прямой линией. Выбрав последнюю в качестве оси y (а ось x — в направлении наружу от тени), имеем

$$\sigma_{\text{расп}} = 2\pi R_0 \int_0^\infty \overline{S}(x)[1 - \overline{S}(x)]\, dx,$$

[1]) Кулоновым взаимодействием дейтрона с ядром пренебрегаем.

причем интеграл

$$\overline{S}(x) = \iint\limits_{-\infty}^{\infty} \int\limits_{-2x}^{2x} \psi_d^2(R)\, dX\, dY\, dZ, \quad R = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2},$$

берется по области X_n, $X_p \geqslant 0$ при заданном значении $x = (X_n + X_p)/2$ или, что то же, по области $|X| = |X_n - X_p| \leqslant 2x$. Интеграл преобразуется переходом к переменным X, R и полярному углу в плоскости YZ (причем $dY\, dZ \to 2\pi R\, dR$) и приводится к виду

$$\overline{S}(x) = 1 - e^{-4\varkappa x} + 4\varkappa x \int\limits_{4\varkappa x}^{\infty} \frac{e^{-\xi}}{\xi}\, d\xi. \tag{3}$$

Интеграл (2) с этой функцией $\overline{S}(x)$ вычисляется путем повторных интегрирований по частям с использованием формулы

$$\int\limits_0^{\infty} (e^{-\xi} - e^{-2\xi}) \frac{d\xi}{\xi} = \ln 2.$$

В результате получается

$$\sigma_{\text{расп}} = \frac{\pi}{3\varkappa} R_0 \left(\ln 2 - \frac{1}{4} \right).$$

При этом же условии $\varkappa R_0 \gg 1$, сечение захвата

$$\sigma_{\text{захв}} = \pi R_0^2 + \frac{\pi R_0}{4\varkappa}$$

(интеграл (1) по области $\rho > R_0$ вычисляется с помощью (3), и интеграл по области $\rho < R_0$ дает πR_0^2). Это сечение включает в себя как захват дейтрона в целом, так и захват лишь одного из нуклонов с освобождением другого (*реакция срыва*). Сечение последней реакции вычисляется как (усредненная по ψ_d^2) прицельная площадь, отвечающая попаданию лишь одного из двух нуклонов в область тени, и равно

$$\sigma_{\text{захв } n} = \sigma_{\text{захв } p} = \frac{\pi R_0}{4\varkappa}$$

(*R. Serber*, 1947).

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ДОПОЛНЕНИЯ

§ а. Полиномы Эрмита

Уравнение

$$y'' - 2xy' + 2ny = 0 \qquad \text{(а.1)}$$

относится к типу уравнений, которые могут быть решены с помощью *метода Лапласа* [1]).

Этот метод применим вообще к линейным уравнениям вида

$$\sum_{m=0}^{n} (a_m + b_m x) \frac{d^m y}{dx^m} = 0,$$

коэффициенты которого не выше первой степени по x, и заключается в следующем. Составляем полиномы

$$P(t) = \sum_{m=0}^{n} a_m t^m, \qquad Q(t) = \sum_{m=0}^{n} b_m t^m$$

и с их помощью функцию

$$Z(t) = \frac{1}{Q} \exp \int \frac{P}{Q} dt,$$

определенную с точностью до постоянного множителя. Тогда решение рассматриваемого уравнения может быть выражено в виде комплексного интеграла

$$y = \int_C Z(t) e^{xt}\, dt,$$

где путь интегрирования C выбран так, чтобы интеграл имел значение конечное и отличное от нуля, причем функция

$$V = e^{xt} Q Z$$

должна возвращаться к своему начальному значению, после того как t опишет всю линию C (контур C может быть как замкнутым, так и незамкнутым). В случае уравнения (а.1) имеем

$$P = t^2 + 2n; \quad Q = -2t, \quad Z = -\frac{1}{2t^{n+1}} e^{-t^2/4}, \quad V = \frac{1}{t^n} e^{xt - t^2/4},$$

---

[1]) См., например, *Э. Гурса.* Курс математического анализа. Т. II. –М.: Гостехиздат, 1933; *В. И. Смирнов.* Курс высшей математики. Т. III, часть 2. –М.: Наука, 1974.

так что его решение имеет вид

$$y = \int \exp\Big(xt - \frac{t^2}{4}\Big)\frac{dt}{t^{n+1}}. \qquad \text{(a.2)}$$

Для физических применений достаточно ограничиться рассмотрением значений $n > -1/2$. Для таких n можно выбрать в качестве пути интегрирования контуры C_1 или C_2 (рис. 52), удовлетворяющие необходимым условиям, поскольку на их концах ($t = +\infty$ или $t = -\infty$) функция V обращается в нуль [1]).

Выясним, при каких значениях параметра n уравнение (a.1) имеет решения, конечные при всех конечных значениях x и стремящиеся при $x \to \pm\infty$ к бесконечности не быстрее конечной степени x. Рассмотрим сначала нецелые значения n. Интегралы (a.2) по C_1 и C_2 дают здесь два независимых решения уравнения (a.1). Преобразуем интеграл по C_1, введя переменную u согласно $t = 2(x - u)$. Находим, опуская постоянный множитель,

$$y = e^{x^2} \int\limits_{C_1'} \frac{e^{-u^2}}{(u-x)^{n+1}}\, du, \qquad \text{(a.3)}$$

где интегрирование производится по контуру C_1' в плоскости комплексного переменного u, изображенному на рис. 53.

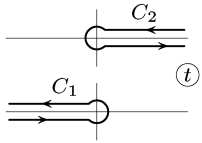


Рис. 52

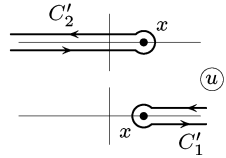


Рис. 53

При $x \to +\infty$ весь путь интегрирования C_1' сдвигается на бесконечность, и интеграл в формуле (a.3) стремится к нулю, как e^{-x^2}. Но при $x \to -\infty$ путь интегрирования простирается вдоль всей вещественной оси, и интеграл в (a.3) не стремится к нулю экспоненциально, так что функция $y(x)$ обращается в бесконечность в основном, как e^{x^2}. Аналогично легко убедиться в том, что интеграл (a.2) по контуру C_2 расходится экспоненциально при $x \to \infty$.

При целых же положительных значениях n (включая значение нуль) интегралы вдоль прямолинейных участков пути интегрирования взаимно уничтожаются, и оба интеграла (a.3) — по C_1' и C_2' — сводятся к интегралу по замкнутому пути вокруг

[1]) Эти пути непригодны при целых отрицательных n, поскольку при таких n интеграл (a.2) вдоль них обратился бы тождественно в нуль.

точки $u = x$. Таким образом, мы получим решение

$$y(x) = e^{x^2} \oint \frac{e^{-u^2}}{(u-x)^{n+1}}\, du,$$

удовлетворяющее поставленным условиям. Согласно известной формуле Коши для производных от аналитической функции

$$f^{(n)}(x) = \frac{n!}{2\pi i} \oint \frac{f(t)}{(t-x)^{n+1}}\, dt$$

это есть, с точностью до постоянного множителя, *полином Эрмита*

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}. \tag{a.4}$$

В раскрытом виде полином H_n, расположенный по убывающим степеням x, имеет вид

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1}(2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1\cdot 2}(2x)^{n-4} - \dots \tag{a.5}$$

Он содержит степени x только той же четности, что и число n. Выпишем несколько первых полиномов Эрмита

$$H_0 = 1, \quad H_1 = 2x, \quad H_2 = 4x^2 - 2, \quad H_3 = 8x^3 - 12x, \quad H_4 = 16x^4 - 48x^2 + 12. \tag{a.6}$$

Для вычисления нормировочного интеграла заменяем $e^{-x^2} H_n$ выражением из (a.4) и, интегрируя n раз по частям, получим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} H_n^2(x)\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (-1)^n H_n(x) \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} \frac{d^n H_n}{dx^n}\, dx.$$

Но $d^n H_n / dx^n$ есть постоянная, равная $2^n n!$; в результате получим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} H_n^2(x)\, dx = 2^n n! \sqrt{\pi}. \tag{a.7}$$

§ b. Функция Эйри

Уравнение

$$y'' - xy = 0 \tag{b.1}$$

тоже относится к типу Лапласа. Следуя общему методу, составляем функции

$$P = t^2, \quad Q = -1, \quad Z = -\exp(-t^3/3), \quad V = \exp(xt - t^3/3),$$

так что решение может быть представлено в виде

$$y(x) = \text{const} \cdot \int\limits_C \exp(xt - t^3/3)\, dt, \tag{b.2}$$

причем путь интегрирования C должен быть выбран так, чтобы на обоих его концах функция V обращалась в нуль. Для этого эти концы должны уходить на бесконечность в тех областях плоскости комплексного переменного t, в которых $\operatorname{Re}(t^3) > 0$ (на рис. 54 эти области заштрихованы).

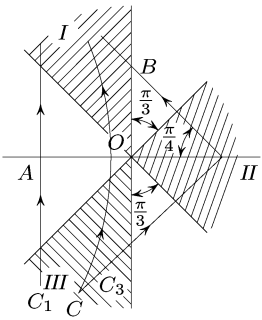


Рис. 54

Решение, конечное при всех x, получим, выбрав путь C так, как это изображено на рисунке. Он может быть смещен произвольным образом, при условии только, чтобы его концы уходили на бесконечность в тех же двух заштрихованных секторах (I и III на рис. 54). Заметим, что, выбрав путь, проходящий, например, в секторах III и II, мы получили бы решение, обращающееся при $x \to \infty$ в бесконечность.

Смещая путь C так, чтобы он совпал с мнимой осью, получаем функцию (b.2) в виде (делаем подстановку $t = iu$)

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \cos\Big(ux + \frac{u^3}{3}\Big) du. \tag{b.3}$$

Постоянную в (b.2) мы положили равной $-i/2\sqrt{\pi}$ и обозначили определенную таким образом функцию через $\Phi(x)$; ее называют *функцией Эйри* [1]).

Асимптотическое выражение для $\Phi(x)$ при больших значениях x можно получить, вычисляя интеграл (b.2) методом перевала. При $x > 0$ показатель степени в подынтегральном выражении имеет экстремум при $t = \pm\sqrt{x}$, а направление его «наиболее крутого спада» параллельно мнимой оси. Соответственно этому, для получения асимптотического выражения для больших положительных значений x разлагаем показатель по степеням

[1]) Мы следуем определению, предложенному *В. А. Фоком* (см. *Г. Д. Яковлева.* Таблицы функций Эйри. — М.: Наука, 1969; $\Phi(x)$ — одна из двух введенных Фоком функций, обозначаемая им как $V(x)$). В литературе используется также определение функции Эйри, отличающееся от (b.3) постоянным множителем: $\operatorname{Ai} x = \Phi(x)/\sqrt{\pi}$, так что $\int \operatorname{Ai} x\, dx = 1$.

$t+\sqrt{x}$ и интегрируем вдоль прямой C_1 (см. рис. 54), параллельной мнимой оси (расстояние $OA=\sqrt{x}$). Делая подстановку $t=-\sqrt{x}+iu$, получаем

$$\Phi(x)\approx\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\exp\Big(-\frac{2}{3}x^{3/2}-\sqrt{x}\,u^2\Big)du,$$

откуда

$$\Phi(x)\approx\frac{1}{2x^{1/4}}\exp\Big(-\frac{2}{3}x^{3/2}\Big). \tag{b.4}$$

Таким образом, при больших положительных x функция $\Phi(x)$ затухает экспоненциально.

Для получения асимптотического выражения при больших отрицательных значениях x замечаем, что при $x<0$ показатель степени имеет экстремумы при

$$t=i\sqrt{|x|}\quad\text{и}\quad t=-i\sqrt{|x|},$$

а направление наиболее крутого спада в этих точках — соответственно вдоль прямых под углами $\mp\pi/4$ к вещественной оси. Выбирая в качестве пути интегрирования ломаную линию C_3 (расстояние $OB=\sqrt{|x|}$), получим после простых преобразований

$$\Phi(x)=\frac{1}{|x|^{1/4}}\sin\Big(\frac{2}{3}|x|^{3/2}+\frac{\pi}{4}\Big). \tag{b.5}$$

Таким образом, в области больших отрицательных x функция $\Phi(x)$ имеет осциллирующий характер. Укажем, что первый (наибольший) максимум функции $\Phi(x)$ есть $\Phi(-1{,}02)=0{,}95$.

Функция Эйри может быть выражена с помощью бесселевых функций порядка $1/3$. Уравнение (b.1), как легко убедиться, имеет решение

$$\sqrt{x}Z_{1/3}\Big(\frac{2}{3}x^{3/2}\Big),$$

где $Z_{1/3}(x)$ — любое решение уравнения Бесселя порядка $1/3$. Решение, совпадающее с (b.3), есть

$$\Phi(x)=\frac{\sqrt{\pi x}}{3}\Big[I_{-1/3}\Big(\frac{2}{3}x^{3/2}\Big)-I_{1/3}\Big(\frac{2}{3}x^{3/2}\Big)\Big]\equiv\sqrt{\frac{x}{3\pi}}K_{1/3}\Big(\frac{2}{3}x^{3/2}\Big)$$
$$\text{при } x>0, \tag{b.6}$$

$$\Phi(x)=\frac{\sqrt{\pi|x|}}{3}\Big[J_{-1/3}\Big(\frac{2}{3}|x|^{3/2}\Big)+J_{1/3}\Big(\frac{2}{3}|x|^{3/2}\Big)\Big]\quad\text{при } x<0,$$

где

$$I_\nu(x) = i^{-\nu} J_\nu(ix), \qquad K_\nu(x) = \frac{\pi}{2\sin\nu\pi}[I_{-\nu}(x) - I_\nu(x)].$$

С помощью рекуррентных соотношений

$$K_{\nu-1}(x) - K_{\nu+1}(x) = -\frac{2\nu}{x} K_\nu(x),$$

$$2K_\nu(x) = -K_{\nu-1}(x) - K_{\nu+1}(x)$$

легко найти для производной функции Эйри выражение

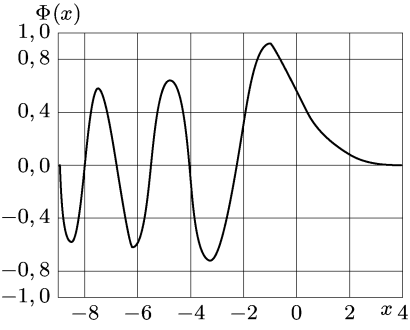


Рис. 55

$$\Phi'(x) = -\frac{x}{\sqrt{3\pi}} K_{2/3}\left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right) \quad \text{при } x > 0. \tag{b.7}$$

При $x = 0$

$$\Phi(0) = \frac{\sqrt{\pi}}{3^{2/3}\Gamma(2/3)} = 0{,}629, \tag{b.8}$$

$$\Phi'(0) = \frac{3^{1/6}\Gamma(2/3)}{2\sqrt{\pi}} = -0{,}459.$$

На рис. 55 дан график функции Эйри.

§ c. Полиномы Лежандра[1])

Полиномы Лежандра $P_l(\cos\theta)$ определяются формулой

$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{(d\cos\theta)^l} (\cos^2\theta - 1)^l. \tag{c.1}$$

Они удовлетворяют дифференциальному уравнению

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{dP_l}{d\theta}\right) + l(l+1)P_l = 0. \tag{c.2}$$

[1]) В математической литературе есть много хороших изложений теории шаровых функций. Здесь мы приводим для справок лишь некоторые основные соотношения, совершенно не занимаясь систематическим изложением теории этих функций.

Присоединенные полиномы Лежандра определяются формулой

$$P_l^m(\cos\theta) = \sin^m\theta \frac{d^m P_l(\cos\theta)}{(d\cos\theta)^m} = \frac{1}{2^l l!}\sin^m\theta \frac{d^{l+m}}{(d\cos\theta)^{l+m}}(\cos^2\theta - 1)^l \tag{c.3}$$

или эквивалентной ей

$$P_l^m(\cos\theta) = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!2^l l!}\sin^{-m}\theta \frac{d^{l-m}}{(d\cos\theta)^{l-m}}(\cos^2\theta - 1)^l, \tag{c.4}$$

причем $m = 0, 1, \ldots, l$. Присоединенные полиномы удовлетворяют уравнению

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{dP_l^m}{d\theta}\right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]P_l^m = 0. \tag{c.5}$$

Нормировочный интеграл полиномов Лежандра $\int\limits_{-1}^{1}[P_l(\mu)]^2 d\mu$ ($\mu = \cos\theta$) вычисляется подстановкой в него выражений (c.1) и l-кратным интегрированием по частям, после чего он оказывается равным

$$\frac{(-1)^l}{2^{2l}(l!)^2}\int\limits_{-1}^{1}(\mu^2-1)^l \frac{d^{2l}}{d\mu^{2l}}(\mu^2-1)^l\, d\mu = \frac{(2l)!}{2^{2l}(l!)^2}\int\limits_{-1}^{1}(1-\mu^2)^l d\mu.$$

Подстановкой $u = (1-\mu)/2$ этот интеграл приводит к B-интегралу Эйлера и дает

$$\int\limits_{-1}^{1}[P_l(\mu)]^2 d\mu = \frac{2}{2l+1}. \tag{c.6}$$

Аналогичным образом легко убедиться в том, что функции $P_l(\mu)$ с различными l взаимно ортогональны:

$$\int\limits_{-1}^{1} P_l(\mu)P_{l'}(\mu)d\mu = 0, \quad l \neq l'. \tag{c.7}$$

Вычисление нормировочного интеграла для присоединенных полиномов легко произвести аналогичным образом, написав $[P_l^m(\mu)]^2$ в виде произведения выражений (c.3) и (c.4) и интегрируя $l-m$ раз по частям; в результате получается

$$\int\limits_{-1}^{1}[P_l^m(\mu)]^2 d\mu = \frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}. \tag{c.8}$$

Легко также убедиться в том, что функции P_l^m с различными l (и одинаковыми m) взаимно ортогональны:

$$\int_{-1}^{1} P_l^m(\mu)P_{l'}^m(\mu)d\mu = 0, \qquad l \neq l'. \tag{с.9}$$

Вычисление интегралов от произведений трех полиномов Лежандра рассматривалось в § 107.

Для полиномов Лежандра имеет место следующая *теорема сложения*. Пусть γ — угол между двумя направлениями, определяемыми сферическими углами θ, φ и θ', φ': $\cos\gamma = \cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi - \varphi')$. Тогда

$$P_l(\cos\gamma) = P_l(\cos\theta)P_l(\cos\theta') + \\ + \sum_{m-1}^{l} 2\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(\cos\theta)P_l^m(\cos\theta')\cos[m(\varphi-\varphi')]. \tag{с.10}$$

Эта теорема может быть также записана в терминах шаровых функций (определенных согласно (28.7)) в виде

$$P_l(\mathbf{nn}') = \frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}^*(\mathbf{n}')Y_{lm}(\mathbf{n}). \tag{с.11}$$

Здесь $\mathbf{n}$, $\mathbf{n}'$ — два единичных вектора, а $Y_{ln}(\mathbf{n})$ означает сферическую функцию от полярного угла и азимута направления $\mathbf{n}$ относительно фиксированной системы координат.

Умножим равенство (с.10) на $P_{l'}(\cos\theta)$ и проинтегрируем его по $do = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$. Интегрирование по $d\varphi$ обращает в нуль все члены в правой части равенства, содержащие множители $\cos[m(\varphi - \varphi')]$; с учетом (с.6), (с.7) получим

$$\int P_l(\cos\gamma)P_{l'}(\cos\theta)do = \delta_{ll'}\frac{4\pi}{2l+1}P_l(\cos\theta').$$

Этот результат можно записать в симметричном виде

$$\int P_l(\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2)P_{l'}(\mathbf{n}_1\mathbf{n}_3)do_1 = \delta_{ll'}\frac{4\pi}{2l+1}P_l(\mathbf{n}_2\mathbf{n}_3), \tag{с.12}$$

где $\mathbf{n}_1$, $\mathbf{n}_2$, $\mathbf{n}_3$ — три единичных вектора, а интегрирование производится по направлениям одного из них — $\mathbf{n}_1$. Наконец,

приведем выражения нескольких первых нормированных сферических функций Y_{lm}:

$$Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},\quad Y_{10}=i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,\quad Y_{1,\pm1}=\pm i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\cdot e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{20}=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(1-3\cos^2\theta),\quad Y_{2,\pm1}=\pm\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta\cdot e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{2,\pm2}=-\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\cdot e^{\pm2i\varphi},\quad Y_{30}=-i\sqrt{\frac{7}{16\pi}}\cos\theta(5\cos^2\theta-3),$$

$$Y_{3,\pm1}=\pm i\sqrt{\frac{21}{64\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{3,\pm2}=-i\sqrt{\frac{105}{32\pi}}\cos\theta\sin^2\theta\cdot e^{\pm2i\varphi},\quad Y_{3,\pm3}=\pm i\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\cdot e^{\pm3i\varphi}.$$

§ d. Вырожденная гипергеометрическая функция

Вырожденная гипергеометрическая функция определяется рядом

$$F(\alpha,\gamma,z)=1+\frac{\alpha}{\gamma}\frac{z}{1!}+\frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!}+\ldots, \tag{d.1}$$

сходящимся при всех конечных z; параметр α произволен, а параметр γ предполагается не равным нулю или целому отрицательному числу. Если α есть целое отрицательное число (или нуль), то $F(\alpha,\gamma,z)$ сводится к полиному степени $|\alpha|$.

Функция $F(\alpha,\gamma,z)$ удовлетворяет уравнению

$$zu''+(\gamma-z)u'-\alpha u=0, \tag{d.2}$$

в чем легко убедиться непосредственной проверкой[1]). Подстановкой $u=z^{1-\gamma}u_1$ это уравнение преобразуется в уравнение того же вида

$$zu_1''+(2-\gamma-z)u_1'-(\alpha-\gamma+1)u_1=0. \tag{d.3}$$

Отсюда видно, что при нецелом γ уравнение (d.2) имеет также частный интеграл $z^{1-\gamma}F(\alpha-\gamma+1,\ 2-\gamma,\ z)$, линейно независимый

[1]) Уравнение (d.2) с целым отрицательным значением γ не нуждается в особом рассмотрении, так как может быть сведено (преобразованием к уравнению (d.3)) к случаю целых положительных γ.

от (d.1), так что общее решение уравнения (d.2) имеет вид

$$u = c_1 F(\alpha, \gamma, z) + c_2 z^{1-\gamma} F(\alpha - \gamma + 1,\ 2 - \gamma,\ z). \qquad \text{(d.4)}$$

Второй член, в противоположность первому, имеет при $z = 0$ особую точку.

Уравнение (d.2) относится к типу Лапласа, и его решения могут быть представлены в виде контурных интегралов. Следуя общему методу, составляем функции

$$P(t) = \gamma t - \alpha, \quad Q(t) = t(t-1), \quad Z(t) = t^{\alpha-1}(t-1)^{\gamma-\alpha-1},$$

так что

$$u = \int e^{tz} t^{\alpha-1} (t-1)^{\gamma-\alpha-1} dt. \qquad \text{(d.5)}$$

Путь интегрирования должен быть выбран таким образом, чтобы после его прохождения функция $V(t) = e^{tz} t^{\alpha} (t-1)^{\gamma-\alpha}$ возвращалась к исходному значению. Применяя тот же метод к уравнению (d.3), можно получить для u контурный интеграл другого вида

$$u = z^{1-\gamma} \int e^{tz} t^{\alpha-\gamma} (t-1)^{-\alpha} dt.$$

В этом интеграле удобно сделать подстановку $tz \to t$, приводящую его к виду

$$u(z) = \int e^{t} (t-z)^{-\alpha} t^{\alpha-\gamma} dt, \qquad \text{(d.6)}$$

причем соответствующая функция $V(t) = e^t t^{\alpha-\gamma+1} (t-z)^{1-\alpha}$.

Подынтегральное выражение в (d.6) имеет, вообще говоря, две особые точки — при $t = z$ и при $t = 0$. Выберем контур интегрирования C, приходящий из бесконечности ($\mathrm{Re}\ t \to -\infty$), обходящий обе особые точки в положительном направлении и уходящий снова на бесконечность (рис. 56). Этот контур удовлетворяет требуемым условиям, так как на его концах функция $V(t)$ обращается в нуль. Интеграл (d.6), взятый по контуру C, не имеет особой точки при $z = 0$; поэтому он должен совпадать, с точностью до постоянного множителя, с не имеющей особенностей функцией $F(\alpha, \gamma, z)$.

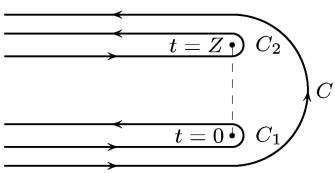


Рис. 56

При $z = 0$ обе особые точки подынтегрального выражения совпадают; согласно известной формуле теории Г-функций

$$\frac{1}{2\pi i}\int\limits_C e^t t^{-\gamma} dt = \frac{1}{\Gamma(\gamma)}. \tag{d.7}$$

Поскольку $F(\alpha, \gamma, 0) = 1$, то очевидно, что

$$F(\alpha, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)}{2\pi i}\int\limits_C e^t (t-z)^{-\alpha} t^{\alpha-\gamma} dt. \tag{d.8}$$

В (d.5) подынтегральное выражение имеет особые точки $t = 0$ и $t = 1$. Если $\operatorname{Re}(\gamma - \alpha) > 0$, а γ — не целое положительное число, то в качестве пути интегрирования можно выбрать контур C', выходящий из точки $t = 1$, обходящий в положительном направлении точку $t = 0$ и возвращающийся в $t = 1$ (рис. 57); при $\operatorname{Re}(\gamma - \alpha) > 0$ в результате обхода вдоль такого контура функция $V(t)$ возвращается к исходному значению нуль[1]). Определенный таким образом интеграл тоже не имеет особенности при $z = 0$ и связан с $F(\alpha, \gamma, z)$ соотношением

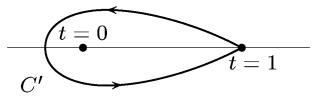


Рис. 57

$$F(\alpha, \gamma, z) = -\frac{1}{2\pi i}\frac{\Gamma(1-\alpha)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)}\oint\limits_{C'} e^{tz}(-t)^{\alpha-1}(1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt. \tag{d.9}$$

По поводу интегралов (d.8), (d.9) надо сделать следующее замечание. При нецелых α и γ подынтегральные выражения этих интегралов являются неоднозначными функциями. Их значения в каждой точке предполагаются выбранными условием, что возводимая в степень комплексная величина берется с наименьшим по абсолютной величине значением аргумента.

Отметим полезное соотношение

$$F(\alpha, \gamma, z) = e^z F(\gamma - \alpha, \gamma, -z), \tag{d.10}$$

которое получается непосредственно, если сделать в интеграле (d.8) подстановку $t \to t + z$.

Мы уже упоминали, что если $\alpha = -n$, где n — целое положительное число, то функция $F(\alpha, \gamma, z)$ сводится к полиному. Для этих полиномов можно получить короткую формулу. Делая в интеграле (d.9) подстановку $t \to 1 - (t/z)$ и применяя к

[1]) Если γ — целое положительное число, то в качестве C' можно выбрать любой контур, обходящий обе точки $t = 0$ и $t = 1$.

получившемуся интегралу формулу Коши, найдем следующую формулу:

$$F(-n,\gamma,z)=\frac{1}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)}z^{1-\gamma}e^z\frac{d^n}{dz^n}(e^{-z}z^{\gamma+n-1}). \quad \text{(d.11)}$$

Если к тому же $\gamma=m$, где m — целое положительное число, то имеет место также и формула

$$F(-n,m,z)=\frac{(-1)^{m-1}}{m(m+1)\dots(m+n-1)}e^z\frac{d^{m+n-1}}{dz^{m+n-1}}(e^{-z}z^n). \quad \text{(d.12)}$$

Эта формула получается применением формулы Коши к интегралу, получающемуся из (d.8) подстановкой $t\to z-t$.

Полиномы $F(-n,m,z)$ $(0\leqslant m\leqslant n)$ совпадают, с точностью до постоянного множителя, с *обобщенными полиномами Лагерра*:

$$L_n^m(z)=(-1)^m\frac{(n!)^2}{m!(n-m)!}F(-(n-m),m+1,z)=$$
$$=\frac{n!}{(n-m)!}e^z\frac{d^n}{dz^n}e^{-z}z^{n-m}=(-1)^m\frac{n!}{(n-m)!}e^zz^{-m}\frac{d^{n-m}}{dz^{n-m}}e^{-z}z^n. \quad \text{(d.13)}$$

Полиномы L_n^m при $m=0$ обозначают через $L_n(z)$ и называют просто *полиномами Лагерра*; согласно (d.13) имеем

$$L_n(z)=e^z\frac{d^n}{dz^n}(e^{-z}z^n).$$

Интегральное представление (d.8) удобно для получения асимптотического разложения вырожденной гипергеометрической функции при больших z. Деформируем контур так, что он превращается в два контура C_1 и C_2 (см. рис. 56), обходящих соответственно точки $t=0$ и $t=z$; нижнюю ветвь пути C_2 и верхнюю ветвь C_1 надо представлять себе смыкающимися на бесконечности. Имея в виду получить разложение по обратным степеням z, выносим в подынтегральном выражении $(-z)^{-\alpha}$ за скобку. В интеграле по контуру C_2 делаем подстановку $t\to t+z$; тем самым мы преобразуем контур C_2 в контур C_1. В результате представляем формулу (d.8) в виде

$$F(\alpha,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)}(-z)^{-\alpha}G(\alpha,\alpha-\gamma+1,-z)+$$
$$+\frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)}e^zz^{\alpha-\gamma}G(\gamma-\alpha,1-\alpha,z), \quad \text{(d.14)}$$

где

$$G(\alpha,\beta,z)=\frac{\Gamma(1-\beta)}{2\pi i}\int\limits_{C_1}\left(1+\frac{t}{z}\right)^{-\alpha}t^{\beta-1}e^t dt. \qquad \text{(d.15)}$$

При возведении в степень в формуле (d.14) $-z$ и z должны браться с наименьшим по абсолютной величине значением аргумента. Наконец, разлагая в подынтегральном выражении $(1+t/z)^{-\alpha}$ по степеням t/z и применяя формулу (d.7), получим в результате для $G(\alpha,\beta,z)$ асимптотический ряд

$$G(\alpha,\beta,z)=1+\frac{\alpha\beta}{1!z}+\frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{2!z^2}+\ldots \qquad \text{(d.16)}$$

Формулами (d.14) и (d.16) определяется асимптотическое разложение функции $F(\alpha,\gamma,z)$.

При целом положительном γ второй член в общем решении (d.4) уравнения (d.2) либо совпадает с первым (если $\gamma=1$), либо теряет вовсе смысл (если $\gamma>1$). В качестве системы двух линейно независимых решений можно в этом случае выбрать два слагаемых в формуле (d.14), т. е. интегралы (d.8), взятые по контурам C_1 и C_2 (эти контуры, как и контур C, удовлетворяют требуемым условиям, так что интегралы вдоль них — тоже решения уравнения (d.2)). Асимптотический вид этих решений определяется уже полученными формулами; остается найти их разложение по восходящим степеням z. Для этого исходим из равенства (d.14) и аналогичного равенства для функции $z^{1-\gamma}F(\alpha-\gamma+1,2-\gamma,z)$. Из этих двух равенств выражаем $G(\alpha,\alpha-\gamma+1,-z)$ через $F(\alpha,\gamma,z)$ и $F(\alpha-\gamma+1,2-\gamma,z)$, после чего полагаем $\gamma=p+\varepsilon$ (p — целое положительное число) и переходим к пределу $\varepsilon\to 0$, раскрывая неопределенности по правилу Лопиталя. В результате довольно длинного вычисления получается следующее разложение:

$$G(\alpha,\alpha-p+1,-z)=-\frac{\sin\pi\alpha\cdot\Gamma(p-\alpha)}{\pi\Gamma(p)}z^{\alpha}\left\{\ln z\cdot F(\alpha,p,z)+\right.$$
$$+\sum_{s=0}^{\infty}\frac{\Gamma(p)\Gamma(\alpha+s)[\psi(\alpha+s)-\psi(p+s)-\psi(s+1)]}{\Gamma(\alpha)\Gamma(s+p)\Gamma(s+1)}z^s+$$
$$\left.+\sum_{s=1}^{p-1}(-1)^{s+1}\frac{\Gamma(s)\Gamma(\alpha-s)\Gamma(p)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(p-s)}z^{-s}\right\}, \qquad \text{(d.17)}$$

где ψ обозначает логарифмическую производную от Γ-функции: $\psi(\alpha)=\Gamma'(\alpha)/\Gamma(\alpha)$.

§ e. Гипергеометрическая функция

Гипергеометрическая функция определяется внутри круга $|z| < 1$ рядом

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{\gamma}\frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!} + \ldots, \qquad \text{(e.1)}$$

а при $|z| > 1$ получается аналитическим продолжением этого ряда (см. (e.6)). Гипергеометрическая функция является одним из частных интегралов дифференциального уравнения

$$z(1-z)u'' + [\gamma - (\alpha+\beta+1)z]u' - \alpha\beta u = 0. \qquad \text{(e.2)}$$

Параметры α и β произвольны, а $\gamma \neq 0, -1, -2, \ldots$ Функция $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$, очевидно, симметрична по параметрам α и β [1]).

Второе независимое решение уравнения (e.2) есть

$$z^{1-\gamma}F(\beta - \gamma + 1, \alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z);$$

оно имеет особую точку при $z = 0$.

Мы приведем здесь для справочных целей ряд соотношений, которым удовлетворяет гипергеометрическая функция.

Функция $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$ может быть представлена при всех z, если $\operatorname{Re}(\gamma - \alpha) > 0$, в виде интеграла

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = \\ = -\frac{1}{2\pi i}\frac{\Gamma(1-\alpha)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)}\oint_{C'}(-t)^{\alpha-1}(1-t)^{\gamma-\alpha-1}(1-tz)^{-\beta}dt, \qquad \text{(e.3)}$$

взятого по контуру C', изображенному на рис. 57. В том, что этот интеграл действительно удовлетворяет уравнению (e.2), легко убедиться непосредственной подстановкой; постоянный множитель подобран так, чтобы при $z = 0$ получилась единица.

Подстановка

$$u = (1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}u_1$$

---

[1]) Вырожденная гипергеометрическая функция получается из $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$ предельным переходом $F(\alpha, \gamma, z) = \lim F\left(\alpha, \beta, \gamma, \frac{z}{\beta}\right)$ при $\beta \to \infty$.

В литературе используется также обозначение ${}_2F_1(\alpha, \beta, \gamma, z)$ для гипергеометрической и ${}_1F_1(\alpha, \gamma, z)$ для вырожденной гипергеометрической функций. Индексы слева и справа от буквы F указывают число параметров, фигурирующих соответственно в числителях и знаменателях членов ряда.

в уравнение (e.2) приводит к уравнению того же вида с параметрами $\gamma-\alpha$, $\gamma-\beta$, γ соответственно вместо α, β, γ. Отсюда следует равенство

$$F(\alpha,\beta,\gamma,z)=(1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}F(\gamma-\alpha,\gamma-\beta,\gamma,z) \qquad \text{(e.4)}$$

(обе части равенства удовлетворяют одному и тому же уравнению и их значения при $z=0$ совпадают).

Подстановка $t\to t/(1-z+zt)$ в интеграле (e.3) приводит к следующему соотношению между гипергеометрическими функциями от переменных z и $z/(z-1)$:

$$F(\alpha,\beta,\gamma,z)=(1-z)^{-\alpha}F\Big(\alpha,\gamma-\beta,\gamma,\frac{z}{z-1}\Big). \qquad \text{(e.5)}$$

Значение многозначного выражения $(1-z)^{-\alpha}$ в этой формуле (и аналогичных выражений во всех следующих ниже формулах) определяется условием, что возводимая в степень комплексная величина берется с наименьшим по абсолютной величине значением аргумента.

Далее, приведем без вывода важную формулу, связывающую гипергеометрические функции от переменных z и $1/z$:

$$F(\alpha,\beta,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\beta-\alpha)}{\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}(-z)^{-\alpha}F\Big(\alpha,\alpha+1-\gamma,\alpha+1-\beta,\frac{1}{z}\Big)+$$

$$+\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha-\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}(-z)^{-\beta}F\Big(\beta,\beta+1-\gamma,\beta+1-\alpha,\frac{1}{z}\Big). \qquad \text{(e.6)}$$

Эта формула выражает $F(\alpha,\beta,\gamma,z)$ в виде ряда, сходящегося при $|z|>1$, т. е. представляет собой аналитическое продолжение исходного ряда (e.1).

Формула

$$F(\alpha,\beta,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}F(\alpha,\beta,\alpha+\beta+1-\gamma,1-z)+$$

$$+\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}(1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}F(\gamma-\alpha,\gamma-\beta,\gamma+1-\alpha-\beta,1-z) \qquad \text{(e.7)}$$

связывает гипергеометрические функции от z и $1-z$ (мы также приводим ее без вывода). Комбинируя (e.7) с (e.6), получим

соотношения

$$F(\alpha,\beta,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\beta-\alpha)}{\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}(1-z)^{-\alpha}F\Big(\alpha,\gamma-\beta,\alpha+1-\beta,\frac{1}{1-z}\Big)+$$
$$+\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha-\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}(1-z)^{-\beta}F\Big(\beta,\gamma-\alpha,\beta+1-\alpha,\frac{1}{1-z}\Big), \quad \text{(e.8)}$$

$$F(\alpha,\beta,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}\times$$
$$\times z^{-\alpha}F\Big(\alpha,\alpha+1-\gamma,\alpha+\beta+1-\gamma,\frac{z-1}{z}\Big)+\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}\times$$
$$\times(1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}z^{\beta-\gamma}F\Big(1-\beta,\gamma-\beta,\gamma+1-\alpha-\beta,\frac{z-1}{z}\Big). \quad \text{(e.9)}$$

Каждый из членов сумм в правых частях равенств (e.6)–(e.9) представляет сам по себе решение гипергеометрического уравнения.

Если α (или β) есть целое отрицательное число (или нуль), $\alpha=-n$, то гипергеометрическая функция сводится к полиному n-й степени и может быть представлена в виде

$$F(-n,\beta,\gamma,z)=\frac{z^{1-\gamma}(1-z)^{\gamma+n-\beta}}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)}\frac{d^n}{dz^n}[z^{\gamma+n-1}(1-z)^{\beta-\gamma}]. \quad \text{(e.10)}$$

Эти полиномы совпадают, с точностью до постоянного множителя, с *полиномами Якоби*, определяемыми как

$$P_n^{(a,b)}(z)=\frac{(a+1)(a+2)\dots(a+n)}{n!}F\Big(-n,a+b+n+1,a+1,\frac{1-z}{2}\Big)=$$
$$=\frac{(-1)^n}{2^n n!}(1-z)^{-a}(1+z)^{-b}\frac{d^n}{dz^n}[(1-z)^{a+n}(1+z)^{b+n}]. \quad \text{(e.11)}$$

При $a=b=0$ полиномы Якоби совпадают с полиномами Лежандра. При $n=0$ $P_0^{(a,b)}=1$.

§ f. Вычисление интегралов с вырожденными гипергеометрическими функциями

Рассмотрим интеграл вида

$$J^{\nu}_{\alpha\gamma}=\int_0^{\infty}e^{-\lambda z}z^{\nu}F(\alpha,\gamma,kz)\,dz. \quad \text{(f.1)}$$

Предполагается, что он сходится. Для этого должно быть $\operatorname{Re}\nu>-1$ и $\operatorname{Re}\lambda>|\operatorname{Re}k|$; если α есть целое отрицательное число,

то вместо второго условия достаточно потребовать, чтобы было $\operatorname{Re}\lambda > 0$. Воспользовавшись для $F(\alpha,\gamma,kz)$ интегральным представлением (d.9) и произведя интегрирование по dz под знаком контурного интегрирования, получим

$$J^{\nu}_{\alpha\gamma} = -\frac{1}{2\pi i}\frac{\Gamma(1-\alpha)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)}\lambda^{-\nu-1}\Gamma(\nu+1)\times \\ \times \oint\limits_{C'} (-t)^{\alpha-1}(1-t)^{\gamma-\alpha-1}(1-(k/\lambda)t)^{-\nu-1}dt.$$

Учитывая (e.3), находим окончательно

$$J^{\nu}_{\alpha\gamma} = \Gamma(\nu+1)\lambda^{-\nu-1}F(\alpha,\nu+1,\gamma,k/\lambda). \tag{f.2}$$

В случаях, когда функция $F(\alpha,\nu+1,\gamma,k/\lambda)$ сводится к полиномам, получаем соответственно и для интеграла $J^{\nu}_{\alpha\gamma}$ выражения через элементарные функции:

$$J^{\gamma+n-1}_{\alpha\gamma} = (-1)^n\Gamma(\gamma)\frac{d^n}{d\lambda^n}[\lambda^{\alpha-\gamma}(\lambda-k)^{-\alpha}], \tag{f.3}$$

$$J^{\nu}_{-n\gamma} = (-1)^n\frac{\Gamma(\nu+1)(\lambda-k)^{\gamma+n-\nu-1}}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)}\frac{d^n}{d\lambda^n}[\lambda^{-\nu-1}(\lambda-k)^{\nu-\gamma+1}], \tag{f.4}$$

$$J^{n}_{\alpha m} = \frac{(-1)^{m-n}}{k^{m-1}(1-\alpha)(2-\alpha)\dots(m-1-\alpha)}\times \\ \times\left\{-(m-1)!\frac{d^n}{d\lambda^n}[\lambda^{\alpha-1}(\lambda-k)^{m-\alpha-1}]+\right. \\ + n!(m-n-1)\dots(m-1)\lambda^{\alpha-n-1}(\lambda-k)^{-1+m-n-\alpha}\times \\ \left.\times\frac{d^{m-n-2}}{d\lambda^{m-n-2}}[\lambda^{m-\alpha-1}(\lambda-k)^{\alpha-1}]\right\} \tag{f.5}$$

(m, n — целые числа, $0 \leqslant n \leqslant m-2$).

Далее, вычислим интеграл

$$J_{\nu} = \int\limits_0^{\infty} e^{-kz}z^{\nu-1}[F(-n,\gamma,kz)]^2\,dz \tag{f.6}$$

(n — целое положительное, $\operatorname{Re}\nu > 0$). Для вычисления исходим из более общего интеграла, содержащего в подынтегральном выражении $e^{-\lambda z}$ вместо e^{-kz}. Одну из функций $F(-n,\gamma,kz)$ пишем в виде интеграла (d.9), после чего интегрирование по dz с

помощью формулы (f.3) дает

$$\int_0^\infty e^{-\lambda z} z^{\nu-1} [F(-n,\gamma,kz)]^2 dz = -\frac{1}{2\pi i}(-1)^n \frac{\Gamma(1+n)\Gamma^2(\gamma)\Gamma(\nu)}{\Gamma^2(\gamma+n)} \times$$
$$\times \oint_{C'} (\lambda - kt - k)^{\gamma+n-\nu} (-t)^{-n-1} (1-t)^{\gamma+n-1} \times$$
$$\times \frac{d^n}{d\lambda^n} [(\lambda - kt)^{-\nu} (\lambda - kt - k)^{\nu-\gamma}]\, dt.$$

Производную n-го порядка по λ можно, очевидно, заменить, выразив через производную того же порядка по t; сделав это, полагаем $\lambda = k$, возвращаясь, таким образом, к интегралу J_ν:

$$J_\nu = -\frac{1}{2\pi i} \frac{\Gamma(n+1)\Gamma(\nu)\Gamma^2(\gamma)}{\Gamma^2(\gamma+n)k^\nu} \times$$
$$\times \oint_{C'} (-t)^{\gamma-\nu-1} (1-t)^{\gamma+n-1} \frac{d^n}{dt^n} [(1-t)^{-\nu} (-t)^{\nu-\gamma}]\, dt.$$

Производя n-кратное интегрирование по частям, переносим операцию $(d/dt)^n$ на выражение $(-t)^{\gamma-\nu-1}(1-t)^{\gamma+n-1}$ и раскрываем производную по формуле Лейбница. В результате получаем сумму интегралов, каждый из которых сводится к известному интегралу Эйлера. Окончательно получается следующее выражение для искомого интеграла:

$$J_\nu = \frac{\Gamma(\nu) n!}{k^\nu \gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)} \times$$
$$\times \left\{ 1 + \sum_{s=0}^{n-1} \frac{n(n-1)\dots(n-s)(\gamma-\nu-s-1)(\gamma-\nu-s)\dots(\gamma-\nu+s)}{[(s+1)!]^2 \gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+s)} \right\}. \tag{f.7}$$

Легко видеть, что между интегралами J_ν имеет место следующее соотношение (p — целое число):

$$J_{\gamma+p} = \frac{(\gamma-p-1)(\gamma-p)\dots(\gamma+p-1)}{k^{2p+1}} J_{\gamma-1-p}. \tag{f.8}$$

Аналогичным образом вычисляется интеграл

$$J = \int_0^\infty e^{-\lambda z} z^{\gamma-1} F(\alpha,\gamma,kz) F(\alpha',\gamma,k'z) dz. \tag{f.9}$$

Представляем функцию $F(\alpha', \gamma, k'z)$ в виде интеграла (d.9) и после интегрирования по dz с помощью формулы (f.3) (с $n = 0$) находим

$$J = -\frac{1}{2\pi i}\frac{\Gamma(1-\alpha')\Gamma^2(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha')}\oint\limits_{C'}(-t)^{\alpha'-1}(1-t)^{\gamma-\alpha'-1}(\lambda-k't)^{\alpha-\gamma}\times \\ \times(\lambda-k't-k)^{-\alpha}dt.$$

Подстановкой $t \to \lambda t/(k't+\lambda-k')$ этот интеграл приводится к виду (e.3), давая в результате

$$J = \Gamma(\gamma)\lambda^{\alpha+\alpha'-\gamma}(\lambda-k)^{-\alpha}(\lambda-k')^{-\alpha'}F\Big(\alpha,\alpha',\gamma,\frac{kk'}{(\lambda-k)(\lambda-k')}\Big). \tag{f.10}$$

Если α (или α') есть целое отрицательное число $\alpha = -n$, то с помощью соотношения (e.7) это выражение может быть переписано в виде

$$J = \frac{\Gamma^2(\gamma)\Gamma(\gamma+n-\alpha')}{\Gamma(\gamma+n)\Gamma(\gamma-\alpha')}\lambda^{-n+\alpha'-\gamma}(\lambda-k)^n(\lambda-k')^{-\alpha'}\times \\ \times F\Big(-n,\alpha',-n+\alpha'+1-\gamma,\frac{\lambda(\lambda-k-k')}{(\lambda-k)(\lambda-k')}\Big). \tag{f.11}$$

Наконец, рассмотрим интегралы вида

$$J_\nu^{sp}(\alpha,\alpha') = \int\limits_0^\infty \exp\Big(-\frac{k+k'}{2}z\Big)z^{\gamma-1+s}F(\alpha,\gamma,kz)F(\alpha',\gamma-p,k'z)dz. \tag{f.12}$$

Значения параметров предполагаются такими, что интеграл сходится абсолютно; s, p — целые положительные числа. Простейший из этих интегралов $J_\gamma^{00}(\alpha,\alpha')$ равен, согласно (f.10),

$$J_\gamma^{00}(\alpha,\alpha') = 2^\gamma\Gamma(\gamma)(k+k')^{\alpha+\alpha'-\gamma}(k'-k)^{-\alpha}\times \\ \times(k-k')^{-\alpha'}F\Big(\alpha,\alpha',\gamma,-\frac{4kk'}{(k'-k)^2}\Big), \tag{f.13}$$

а если α (или α') — целое отрицательное число ($\alpha = -n$), то,

согласно (f.11), можно также написать

$$J_\gamma^{00}(-n,\alpha') = 2^\gamma \frac{\Gamma(\gamma)(\gamma-\alpha')(\gamma-\alpha'+1)\dots(\gamma-\alpha'+n-1)}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)} \times$$
$$\times (-1)^n (k+k')^{-n+\alpha'-\gamma}(k-k')^{n-\alpha'} \times$$
$$\times F\left[-n,\alpha',\alpha'+1-n-\gamma,\left(\frac{k+k'}{k-k'}\right)^2\right]. \quad \text{(f.14)}$$

Общая формула для $J_\gamma^{sp}(\alpha,\alpha')$ может быть выведена, но она настолько сложна, что ею неудобно пользоваться. Удобнее пользоваться рекуррентными формулами, позволяющими свести интегралы $J_\gamma^{sp}(\alpha,\alpha')$ к интегралу с $s=p=0$ [1]) Формула

$$J_\gamma^{sp}(\alpha,\alpha') = \frac{\gamma-1}{k}\{J_{\gamma-1}^{s,p-1}(\alpha,\alpha') - J_{\gamma-1}^{s,p-1}(\alpha-1,\alpha')\} \quad \text{(f.15)}$$

дает возможность свести $J_\gamma^{sp}(\alpha,\alpha')$ к интегралу с $p=0$. После этого формула

$$J_\gamma^{s+1,0}(\alpha,\alpha') = \frac{4}{k^2-k'^2}\left\{\left[\frac{\gamma}{2}(k-k') - k\alpha + k'\alpha' - k's\right]J_\gamma^{s0}(\alpha,\alpha') + \right.$$
$$\left. + s(\gamma-1+s-2\alpha')J_\gamma^{s-1,0}(\alpha,\alpha') + 2\alpha' s J_\gamma^{s-1,0}(\alpha,\alpha'+1)\right\} \quad \text{(f.16)}$$

позволяет произвести окончательное приведение к интегралу с $s=p=0$.

[1]) См. *W. Gordon* // Ann. d. Phys. 1929. V. 2 P. 1031.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ [1])

Адиабатические возмущения 188, 216, 244
Адиабатический инвариант 216
— —, изменение 241
Адиабатическое включение возмущения 195
Амплитуда отражения 108, 240
— рассеяния 610, 617, 650, 775
— — двумерная 613, 629, 651
Атом водорода в магнитном поле 558

Бинарные преобразования 258
Борновское приближение 623, 649
— — в двумерном случае 629
Боровский радиус 154

Ван-дер-ваальсовы силы 378, 385, 417
Векторная модель 134
Взаимодействие спин–орбита 329, 393, 398, 585
— спин–ось 393, 398
— спин–спин 329, 332, 393
Виртуальный уровень 668, 680, 695
Водород орто- и пара- 407, 770
Возмущение внезапное 188
Волновой пакет 39, 72
«Встряхивание» атома 190

Галилея преобразование волновой функции 77
Гелий орто- и пара- 317
— основной уровень атома 320
Гиромагнитный множитель 561

Двукратно вырожденный уровень 180, 181
Двухуровневая система, переходы 185
Дейтрон, распад при столкновениях 242, 776
Дельта-функция 34, 67, 194, 616
Диамагнетизм атома 563, 567
Дипольный момент 345, 411
Дифракционное рассеяние 722
Длина волны дебройлевская 76
— рассеяния 659, 669
Дуплеты релятивистские и экранировочные 344
«Дырки» в оболочке 313, 343

Единицы атомные 154
— кулоновы 154

Закон $1/v$ 723
Зарядовая симметрия 572

Измерение 15, 39 и д., 200
Изотопический спин 574
Инверсия 129
Ион H_2^+ 369, 372, 384
Ионизация вблизи порога 750
— при α- и β-распаде 191, 192
— электрическим полем 361–366

Калибровочное преобразование волновой функции 552
Канал реакции 716, 726
Квадрупольный момент 346, 347, 417, 599
Квазистационарные состояния 202, 674, 713, 730
Квантовые числа в центральном поле 138, 712
Клетки в фазовом пространстве 217, 220, 321
Колебательный момент 510
Комплексное время 366
Комплексных траекторий метод 239, 653
Конфигурационное пространство 19
Кориолисово взаимодействие 512
Коэффициент преломления 721
— прохождения медленных частиц 111
Коэффициенты Клебша–Гордана 527
— Рака 538
Кулоново вырождение 156, 162

Лишние полюсы 640

Магические числа 588
Магнетон Бора 550
Магнитный момент 550, 560 и д.
— — ядра 589
Матрица рассеяния 618, 702, 726
Матрицы Паули 256
Матричные элементы единичного вектора 128
— — квазиклассические 219, 232
— — приведенные 127, 534
Множитель Ланде 561

Молекула H_2 378
Молекулярные термы положительные и отрицательные 404, 514
— — четные и нечетные 368
Мультиплет нормальный и обращенный 332
Мультиплетность термов 310, 368

Надбарьерное отражение 106, 232, 240, 247
Нефизический лист 637, 676

Обменный интеграл 288
Обращение времени 43, 81, 277, 468, 480, 527, 553, 619, 705
Оператор параллельного переноса 69
— сопряженный 27
— транспонированный 26
— унитарный 58
— эрмитов 27, 53
Оптическая модель 720, 737
— теорема 619, 718, 775
— — в двумерном случае 614
Осциллятор ангармонический 175, 238
— во внешнем поле 189
— пространственный 146
Осциляционная теорема 88

Перезарядка при столкновении 431
Перестановочное вырождение 284
Плоская волна 76, 83, 147
Поляризационная матрица плотности 275
Поляризуемость атома 354, 359
Поправка Ридберга 316
Потенциал Морзе 101
Потенциальная стенка 105 и д., 108, 109
— яма неглубокая 204, 206
— — одномерная 91 и д.
— — центрально-симметричная 144, 145, 165, 175
Потенциальное рассеяние 678, 734
Потенциальный барьер 108, 110, 226
Правила отбора общие по симметрии 466
— — по моменту 126
— — — четности 131
Правило интервалов Ланде 332
— Хунда 312
Принцип детального равновесия 730
— Паули 284
— Франка–Кондона 422
Прицельное расстояние 149, 615, 631
Псевдопотенциал 768

Рассеяние в магнитном поле 656
— на дейтроне 776
— радужное 634

Самосогласованное поле 311, 317, 583
Связь гомео- и гетерополярная 382
— jj 334
— LS рассель–саундеровская 333
Сила осцилляторов 762
Сияние 635
Скобки Пуассона 46, 58
След матрицы 58
Смещение атомных уровней в среде 722
Собственные функции 22
Составное ядро 730
Состояния промежуточные 198
— чистые и смешанные 63
Статистический вес ядерный 407, 516
Столкновения второго рода 421, 430
Схема Юнга 292

Тензор неприводимый 268
— сферический 532
Тензорные силы ядерные 578
Теорема взаимности 620, 705, 728
— суммирования 760
— Вигнера–Эккарта 534
— Яна–Теллера 494
Траектория Редже 710
Транспортное сечение 627, 699

Углы Эйлера 270
Уровни Ландау 555

Фазовый сдвиг 144, 611
— — в двумерном случае 613
Физический лист 636
Формфактор атомный 698

Числа заполнения 299

Ширина уровня 202, 674, 733

Эйкональное приближение 652, 772
Эквивалентные состояния 312
Эффект Зеемана 560, 566, 605
— Оже 344
— Пашена–Бака 563
— Рамзауэра 659
— Штарка 350 и д., 355 и д., 412
Эффективный радиус взаимодействия 672