

22-1-14  
Г 72  
784131

А.Ф. Грашин

# КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

А. Ф. Грашин

# КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

*Допущено  
Министерством просвещения СССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов  
физико-математических факультетов  
педагогических институтов*

4 784131

ВОЛОГОДСКАЯ  
областная библиотека  
им. И. В. Белинского

МОСКВА „ПРОСВЕЩЕНИЕ“ 1974

**Грашин А. Ф.**  
Г78 Квантовая механика. Учеб. пособие для студентов физ.-мат. фактов пед. ин-тов. М., «Просвещение», 1974.

207 с. с ил.

Книга представляет собой краткий курс нерелятивистской квантовой механики. Основная особенность книги — компактность при сохранении полноты изложения. С достаточной логической стройностью изложены принципиальные вопросы теории и ее математический аппарат. Общие методы применены к стандартным задачам атомной и ядерной физики. Довольно подробно рассмотрены атом водорода и рассеяние микрочастиц. В конце каждой главы даны упражнения для активного усвоения теоретического материала.

Г  $\frac{60602-543}{103 (03)-74}$  24-74

530.1

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга написана на основе курса лекций по квантовой механике, который автор в течение ряда лет читал студентам Московского областного педагогического института им. Н. К. Крупской. Так как квантовая механика является частью курса теоретической физики и читается в педагогических вузах после курса общей физики, то в книге не приводится описание фундаментальных теоретических и экспериментальных работ (М. Планка, А. Эйнштейна, Н. Бора, Л. де Броиля, А. Комptonа, О. Штерна и В. Герлаха и др.), которые привели к созданию квантовой теории. Предполагается, что необходимые исторические сведения были сообщены студентам в курсе общей физики.

Целью данной книги является последовательное изложение нерелятивистской квантовой теории на основе небольшого числа исходных постулатов. При этом отобран минимальный объем сведений, необходимый для правильного понимания современных достижений науки и техники. Для более глубокого изучения отдельных проблем можно использовать дополнительную литературу, которая указана в конце каждой главы.

Предполагается знакомство читателя с классической механикой и электродинамикой. В связи с этим автор хотел бы подчеркнуть, что квантовомеханический способ описания физических процессов не обладает такой наглядностью, к которой мы привыкли в классической физике. Многие классические образы оказываются совершенно непригодными для микропроцессов — их использование может привести лишь к ложной иллюзии понимания. Поэтому решительный отказ от «наглядных» классических образов и употребление квантовомеханических представлений на практике (например, при решении конкретных задач) безусловно необходимы для усвоения этого раздела теоретической физики.

Автор глубоко признателен профессору А. А. Соколову и коллективу кафедры теоретической физики ЛГПИ им. А. И. Герцена за ряд полезных замечаний, которые были сделаны при рецензировании рукописи и учтены при издании книги.

## ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине XIX века было закончено создание основных разделов *классической физики*—механики и электродинамики, которые появились в результате длительного изучения макроскопических процессов. В этих разделах теоретической физики сформулированы законы движения материальных тел и электромагнитного поля, объяснившие многие макроскопические явления.

В конце XIX—начале XX столетий началось интенсивное изучение микропроцессов, т. е. исследование отдельных атомов, молекул и других микрообъектов. В результате ряда экспериментальных и теоретических работ были обнаружены закономерности, которые никак не укладывались в рамки старых классических представлений—они составили содержание *квантовой физики*.

Свое название новый раздел физики получил из-за основного специфического свойства микропроцессов—явления *квантования*. Это явление состоит в том, что некоторые величины, с помощью которых описываются физические процессы, принимают отдельные дискретные значения. Элементы квантовой теории накапливались постепенно, начиная с фундаментальной гипотезы М. Планка о квантовании энергии излучения атомов (1900 г.). Но решительный поворот произошел в 1925—1926 гг. в результате теоретических исследований Э. Шредингера и В. Гейзенберга. В течение нескольких лет было завершено создание нового раздела теоретической физики, который известен в настоящее время под названием *квантовой механики*<sup>1</sup>.

Квантовая механика изучает движение микрообъектов—физические процессы, происходящие в небольших пространственных областях размером порядка  $10^{-6}$ — $10^{-13}$  см. При этом микрообъекты обычно рассматривают как бесструктурные материальные точки. Понятие точечной частицы является идеализацией, но, как показывает опыт, с успехом может быть использовано для изу-

<sup>1</sup> Этот раздел называют также *волновой механикой*, подчеркивая тем самым не явление квантования, а другую характерную особенность микропроцессов—волновые свойства микрообъектов.

чения свойств таких реальных микрочастиц, как электрон, протон, нейtron и другие, которые называют *элементарными частицами*.

Атомы и молекулы в отличие, например, от электрона рассматривают в квантовой механике как *составные частицы* (состоящие из элементарных частиц). Составные частицы в ряде случаев, так же как элементарные, можно считать точечными. Так, например, при изучении атомных процессов (столкновения атомов, излучение атомов и т. д.) ядра можно считать точечными частицами, но в процессах с большими изменениями энергии и импульса (ядерные реакции) необходимо учитывать уже внутреннюю структуру ядер и считать их составными частицами. Однако и в этом случае сложную частицу можно представлять себе как некоторую *систему точечных частиц*, так как подобные относительные представления с той или иной степенью точности отражают реальные свойства материи.

Квантовая механика изучает движение частиц с небольшими скоростями  $v \ll c$  и является по этой причине разделом *нерелятивистской физики*. Картина движения микрочастиц в нерелятивистском пределе существенно упрощается, так как они сохраняют свою индивидуальность, и движение можно рассматривать как некоторое перемещение в пространстве и во времени. Сохранив пространственно-временной способ описания, необходимо, однако, отказаться от понятия траектории частицы как чисто корпускулярного представления, неприменимого к реальной микрочастице, которая обладает также волновыми свойствами (явление дифракции).

В случае больших скоростей  $v \approx c$  (релятивистский случай) картина движения усложняется, так как становятся возможными процессы рождения и исчезновения (аннигиляции) частиц. Это вносит настолько серьезные трудности, что полную релятивистскую квантовую теорию до настоящего времени построить не удалось. В релятивистской квантовой физике существуют теоретические соотношения, которые позволяют вычислить взаимосвязь между некоторыми количественными характеристиками отдельных микропроцессов, но их рассмотрение выходит за рамки этой книги.

В квантовомеханическом методе существенную роль играют *макроскопические приборы*, являющиеся необходимым средством изучения закономерностей микропроцессов. Действительно, микрообъекты не воспринимаются непосредственно нашими органами чувств, поэтому для их регистрации и изучения их свойств мы должны использовать ионизационные счетчики, пузырьковые камеры, фотопластиинки и другие подобные приборы, преобразующие воздействия микрообъектов в те или иные макроскопические явления. Макроскопические приборы вносят *неконтролируемые возмущения* в наблюдаемые микропроцессы, в результате чего состояние наблюдаемых микрообъектов изменяется. Таким образом, при измерении мы фактически наблюдаем переход

микрообъекта из некоторого начального состояния в некоторое конечное состояние. Этот *квантовый переход* необходимо рассматривать как дискретный акт, скачок, который нельзя описать с помощью непрерывных классических характеристик и интерпретировать в терминах классических представлений. При этом имеет смысл поставить вопрос лишь о *вероятности перехода* микрообъекта в то или иное состояние и о *вероятности измерения* физических величин, характеризующих это состояние. Явление квантования и вероятностный характер микропроцессов — это главные особенности, которые с самого начала учитываются в математическом формализме квантовой теории.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дж Тригг. Решающие эксперименты в современной физике. М., «Мир», 1974.
2. Д. Бом. Квантовая теория. М., «Наука», 1965.
3. Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики. М., «Высшая школа», 1961.
4. А. А. Соколов, Ю. М. Лоскутов, И. М. Тернов. Квантовая механика. М., «Просвещение», 1965.
5. Э. В. Шпольский. Атомная физика. М., Гостехиздат, 1952.
6. А. Зоммерфельд. Строение атома и спектры. М., Гостехиздат, 1956.

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ



### § 1. СПОСОБ ОПИСАНИЯ МИКРОПРОЦЕССОВ

Квантовая механика изучает движение микрообъектов с помощью макроскопических приборов, подчиняющихся с достаточной точностью законам классической механики. По этой причине для описания движения микрообъектов употребляют известные из классической физики величины: радиус-вектор  $\mathbf{r}$ , импульс  $\mathbf{p}$ , энергию  $E$ , момент количества движения  $\mathbf{L}$  и т. д. Состояние микрообъекта в фиксированный момент времени задается некоторым количеством физических величин — полным набором *переменных*, который аналогичен совокупности канонических переменных классической механики. Существенной особенностью квантовомеханического описания является то, что в полный набор входит меньшее число переменных, чем в совокупность классических переменных, т. е. квантовомеханическое описание является менее детальным, чем классическое.

Состояние точечной частицы задается в квантовой механике тремя переменными, в то время как в классической механике для этого требуется 6 переменных — проекции  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$ . Обычно в качестве полного набора переменных для микрочастицы выбирают координаты. В этом случае говорят, что описание состояния производится в *координатном представлении* (или  *$\mathbf{r}$ -представлении*). Альтернативным описанием является задание импульса частицы — *импульсное представление* (или  *$\mathbf{p}$ -представление*).

В квантовой механике невозможно одновременно указать координату и импульс частицы — это противоречит математической схеме составления полного набора переменных (см. далее § 7, 8). С физической точки зрения это эквивалентно отсутствию траектории у частицы. Действительно, траектория представляет собой ряд последовательных близких положений частицы, характеризуемых радиус-векторами  $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots$ , в близкие моменты времени  $t_0, t_1, \dots$  и математически задается в виде функции

$$\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}(t). \quad (1.1)$$

Но для определения положения частицы  $\mathbf{r}_k$  в момент времени  $t_k$  необходимо знать ее положение  $\mathbf{r}_{k-1}$  в предыдущий момент  $t_{k-1}$  и ее импульс  $\mathbf{p}$ . Тогда

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_{k-1} + (t_k - t_{k-1}) \frac{\mathbf{p}}{m}. \quad (1.2)$$

Невозможность одновременного задания положения и импульса приводит к невозможности указать с достоверностью положение частицы в произвольный момент времени. Значит, движение частицы нельзя описать с помощью вектора  $\mathbf{r}$  как функции времени (1.1). Для любого микропроцесса имеет смысл говорить только о вероятности обнаружения тех или иных значений заданной физической переменной, т. е. квантовомеханическое описание является вероятностным.

Другой особенностью микропроцессов является то, что некоторые значения физических переменных вообще не могут быть обнаружены при измерении, так как они несовместимы с законами квантовой механики; эти значения являются как бы «запрещенными». Совокупность всех значений, которые может принимать заданная переменная, называется ее *спектром*. В зависимости от типа переменной и конкретных физических условий движения спектр может быть *дискретным*, *непрерывным* или *смешанным*. Дискретный спектр состоит из отдельных значений, между которыми имеются интервалы «запрещенных» значений. Такой спектр наблюдается у момента количества движения. Непрерывный спектр — это все значения на числовой оси или какой-либо ее части. Такой спектр наблюдается у переменных  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$ . Смешанный спектр состоит из дискретных и непрерывных частей на числовой оси. Пример смешанного спектра дает система, состоящая из электрона и протона. Энергия системы в области  $E > 0$  образует непрерывную часть энергетического спектра и соответствует столкновению электрона и протона. На отрицательной полуоси ( $E < 0$ ) имеются уровни энергии  $E_n$ , которые соответствуют связанным состояниям электрона и протона (атом водорода). Теоретическое вычисление спектров физических переменных является важнейшей задачей квантовой механики. Конкретные примеры решения этой задачи будут рассмотрены в дальнейшем.

Итак, для описания состояния микрообъектов в фиксированный момент времени должен быть задан полный набор физических переменных. Обозначим все переменные, входящие в полный набор, для краткости какой-либо одной буквой<sup>1</sup>, например  $B$ . При измерении с некоторой вероятностью может быть обнаружено одно из значений рассматриваемой физической величины, входящее в ее спектр. Обозначим вероятность обнаружения некоторых значений у каждой из переменных  $B$  символом  $w(B)$ . В квантовой механике, говоря о вероятности, имеют в виду квадрат модуля амплитуды вероятности (волновой функции):

$$w(B) = |\Psi(B)|^2. \quad (1.3)$$

<sup>1</sup> Для того чтобы отличать одно конкретное значение переменных от другого, мы будем иногда дополнительно вводить индекс у символа  $B$ . Так, например,  $B_k$  будет обозначать  $k$ -е значение переменных в полном наборе  $B$ .

Комплексная амплитуда  $\Psi(B)$  представляет собой функцию полного набора переменных  $B$ .

Фаза амплитуды при теоретических вычислениях может быть выбрана произвольно. Это означает, что мы можем умножать  $\Psi$  на множитель вида

$$e^{i\delta}, \quad (1.4)$$

где  $\delta$  — произвольное действительное число. Дополнительный множитель (1.4) не дает вклада в физическую величину (1.3), так как его модуль равен единице.

Формула (1.3) справедлива, строго говоря, только в том случае, когда все переменные в полном наборе  $B$  имеют дискретный спектр. Если имеется непрерывная физическая переменная, например  $x$ , то имеет смысл говорить уже о вероятности ее измерения в небольшом интервале  $(x, x+dx)$ :

$$dw(x) = |\Psi(x)|^2 dx. \quad (1.5)$$

В более общем случае, когда имеется несколько непрерывных переменных, вероятность можно записать так:

$$dw(B) = |\Psi(B)|^2 dV_B, \quad (1.6)$$

где  $dV_B$  — элемент объема в пространстве непрерывных переменных  $x, y, \dots$

$$dV_B = dx \cdot dy \dots \quad (1.7)$$

Квадрат модуля амплитуды вероятности является, таким образом, *плотностью вероятности*, и мы введем для него особое обозначение:

$$\rho(B) = |\Psi(B)|^2. \quad (1.8)$$

Полную вероятность (обнаружить любое значение физических переменных) удобно нормировать на единицу, как это делается обычно в теории вероятности:

$$\sum_B |\Psi(B)|^2 \equiv \sum_k |\Psi(B_k)|^2 = 1. \quad (1.9)$$

Для краткости мы записали в (1.9) знак суммы по спектру переменных  $B$ , хотя для непрерывных переменных вместо суммы нужно вычислить интеграл. В некоторых случаях сумма по спектру переменных  $B$  оказывается бесконечно большой и необходимо вводить другое условие нормировки (см. § 2). С физической точки зрения такой случай не является абсурдным, так как всегда нас интересует фактически относительная вероятность

одного измерения по отношению к другому, и нормировка (1.9) на единицу не является обязательной<sup>1</sup>.

Амплитуда  $\Psi(B)$  является функцией не только физических переменных, но зависит и от времени как от параметра. Поэтому  $\Psi(B)$  характеризует также движение микрообъекта. Время как аргумент амплитуды вероятности мы будем выписывать явно лишь в тех случаях, когда будет существенным изменение состояния с течением времени. Пока же мы интересуемся лишь состоянием в фиксированный момент времени, поэтому не выписываем время в качестве аргумента функции  $\Psi$ .

Состояние движения рассматриваемого микрообъекта может быть различным в зависимости от конкретных условий, в которых он находится.

Вспомним, что в классической механике для однозначной характеристики движения необходимо задать начальные условия, т. е. состояние в некоторый момент времени  $t = t_0$ ; результат же любого измерения в произвольный момент времени  $t > t_0$  можно теоретически предсказать, совершив переход к соответствующим каноническим переменным, которые выбраны для описания состояния в момент  $t$ .

В квантовой механике мы должны ввести какой-то аналог начальных условий, который зафиксировал бы конкретное состояние движения и позволил бы однозначно предсказать вероятность измерения переменных  $B$ . Это можно сделать, указав некоторый полный набор физических переменных  $A$ , который с достоверностью наблюдался у микрообъекта во время предыдущего измерения. Этот набор мы будем обозначать в виде индекса волновой функции следующим образом:

$$\Psi_A(B). \quad (1.10)$$

Волновая функция (1.10) имеет смысл амплитуды вероятности обнаружить физические переменные  $B$  у микрообъекта, находившегося в состоянии  $A$ . Она является фактически функцией двух наборов физических переменных  $A$  и  $B$ , которые описывают два последовательных измерения. Измерение  $A$  играет роль начальных условий; оно необходимо для однозначного задания состояния движения. После этого можно теоретически предсказать вероятность любого измерения  $B$ , вычислив с помощью уравнений квантовой механики функцию (1.10). Переход от измерения  $A$  к измерению  $B$  аналогичен преобразованию к другим каноническим переменным классической механики.

В классической механике начальные и конечные условия измерения играют равноправную роль, так как существует возможность обратить направление движения во времени. В кван-

<sup>1</sup> Изменение нормировки эквивалентно умножению волновой функции на некоторое число  $c$ . При этом функции  $\Psi(B)$  и  $c\Psi(B)$  описывают одно и то же состояние.

товой механике два набора переменных  $A$  и  $B$  в амплитуде (1.10) также играют равноправную роль, что хорошо видно в скобочных обозначениях Дирака:

$$\Psi_A(B) \equiv \langle B | A \rangle. \quad (1.11)$$

Скобка в правой части тождества (1.11) является аналогом матричного обозначения, в котором фигурируют два индекса. Другими словами, амплитуду (1.11) можно рассматривать как некоторую матрицу

$$\Psi_{BA} \equiv \langle B | A \rangle, \quad (1.12)$$

у которой  $B$  и  $A$  играют роль двух равноправных матричных индексов. Индекс  $A$  называют *индексом состояния*, так как он указывает, какое именно состояние микрообъекта мы рассматриваем. Индекс  $B$  называют *индексом представления*, так как он указывает тип измерения, который мы хотим выполнить над рассматриваемым микрообъектом. Поскольку индексы  $A$  и  $B$  подразумевают наличие двух последовательных измерений, амплитуду вероятности (1.11) можно интерпретировать как *матрицу перехода* от переменных  $A$  к переменным  $B$ —*матрицу преобразования* от  $A$ -представления к  $B$ -представлению. Описание движения микрообъекта с помощью амплитуды вероятности является исходным постулатом квантовой механики. Математический аппарат квантовой механики позволяет теоретически вычислить амплитуду (1.11)—это вторая основная задача квантовой механики в дополнение к задаче о вычислении спектра физических переменных.

## § 2. СВОБОДНО ДВИЖУЩИЕСЯ ЧАСТИЦЫ

Простейшим примером микропроцесса является свободное движение частицы, т. е. движение с постоянным импульсом  $\mathbf{p}$  в неограниченном пространстве. Волновая функция для этого случая может быть написана по аналогии со свободно распространяющейся электромагнитной волной. Именно это и было сделано де Бройлем (1924 г.), который сопоставил свободно движущейся частице плоскую монохроматическую волну

$$a \cdot \exp [i(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)/\hbar], \quad (2.1)$$

где  $\mathbf{p}$  и  $E$ —импульс и энергия частицы;  $a$ —некоторый числительный множитель.

Интерпретация функции (2.1) вытекает из основного постулаты квантовой механики, согласно которому любое движение описывается амплитудой вероятности вида (1.11). В данном случае движение характеризуется постоянным импульсом  $\mathbf{p}$ , который должен играть роль полного набора  $A$ . Вектор  $\mathbf{r}$  в (2.1)

указывает на то, что мы интересуемся вероятностью измерения положения частицы и рассматриваем амплитуду вида

$$\langle B | A \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle. \quad (2.2)$$

Зависимость от времени нас не интересует, поэтому можно подставить в (2.1) значение  $t = 0$ . Это эквивалентно допустимому изменению фазы волновой функции за счет множителя вида (1.4). Выбор коэффициента  $a$  в (2.1) эквивалентен введению определенной нормировки для волновой функции. Если принять  $a = (2\pi\hbar)^{-3/2}$ , мы получим окончательно следующее выражение для волновой функции свободно движущейся частицы:

$$\Psi_p(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \quad (2.3)$$

Квадрат модуля амплитуды (2.3) дает не зависящую от координат плотность вероятности

$$\rho = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} = \text{const.} \quad (2.4)$$

Это означает, что свободно движущаяся частица обладает как бы наиболее выраженными волновыми свойствами, так как она равновероятно «заполняет» все пространство. Здесь мы имеем наибольшее отличие от соответствующего классического описания движения, при котором частица с достоверностью находится на траектории

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + (t - t_0) \mathbf{p}/m. \quad (2.5)$$

Действительно, область, в которой можно обнаружить классическую частицу (линия в пространстве), резко отличается от истинной области, в которой находится реальная микрочастица (все пространство).

Интеграл от плотности вероятности (2.4) по всему пространству (полная вероятность) оказывается бесконечно большим, и невозможно нормировать волновую функцию на единицу. Но можно рассмотреть интеграл от двух разных волновых функций, соответствующих двух разным значениям  $\mathbf{p}_1$  и  $\mathbf{p}_2$  импульса:

$$\int \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}_2 \rangle^* \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}_1 \rangle d^3r = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{i(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)\mathbf{r}/\hbar} d^3r. \quad (2.6)$$

Одну из амплитуд в (2.6) мы взяли комплексно сопряженной (обозначена звездочкой).

Выражение (2.6) является хорошо известным интегральным представлением трехмерной  $\delta$ -функции Дирака в импульсном пространстве (см. приложение A). Таким образом, вместо обычного нормировочного условия (1.9) рассматривается соотношение

$$\int \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}_2 \rangle^* \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}_1 \rangle d^3r = \delta^3(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1), \quad (2.7)$$

которому удовлетворяет функция (2.3). Функции, удовлетворяющие условию (2.7), называют *нормированными на*  $\delta$ -*функцию*. Соотношение (2.7) является следствием определенного выбора коэффициента  $a$  в выражении (2.1) для амплитуды. При другом значении коэффициента  $a$  в правой части соотношения (2.7) появился бы дополнительный численный множитель, т. е. волновые функции не были бы нормированы на  $\delta$ -функцию.

Рассмотрим теперь свободное движение  $N$  невзаимодействующих частиц, которое характеризуется совокупностью  $N$  импульсов  $\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)}$ . В качестве полного набора  $B$  возьмем совокупность радиусов-векторов  $\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}$ , которую можно интерпретировать как точку в  $3N$ -мерном конфигурационном пространстве рассматриваемого микрообъекта. Такой выбор переменных означает, что мы интересуемся вероятностью обнаружить 1-ю частицу в точке  $\mathbf{r}^{(1)}$ , 2-ю частицу — в точке  $\mathbf{r}^{(2)}, \dots, N$ -ю частицу — в точке  $\mathbf{r}^{(N)}$ .

Очевидно, что движения невзаимодействующих частиц можно рассматривать как независимые события, и вероятность измерения многочастичного набора переменных записывается поэтому в виде произведения одночастичных вероятностей. Соответствующая многочастичная амплитуда вероятности также имеет вид произведения одночастичных амплитуд (2.3):

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)} | \mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)} \rangle = \\ & = \langle \mathbf{r}^{(1)} | \mathbf{p}^{(1)} \rangle \langle \mathbf{r}^{(2)} | \mathbf{p}^{(2)} \rangle \dots \langle \mathbf{r}^{(N)} | \mathbf{p}^{(N)} \rangle. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Для амплитуд (2.8) справедливо соотношение, аналогичное условию (2.7):

$$\begin{aligned} & \int \langle \mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)} | \mathbf{p}_2^{(1)}, \mathbf{p}_2^{(2)}, \dots, \mathbf{p}_2^{(N)} \rangle^* \times \\ & \times \langle \mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)} | \mathbf{p}_1^{(1)}, \mathbf{p}_1^{(2)}, \dots, \mathbf{p}_1^{(N)} \rangle d^3 r^{(1)} d^3 r^{(2)} \dots d^3 r^{(N)} = \\ & = \delta^3(\mathbf{p}_2^{(1)} - \mathbf{p}_1^{(1)}) \delta^3(\mathbf{p}_2^{(2)} - \mathbf{p}_1^{(2)}) \dots \delta^3(\mathbf{p}_2^{(N)} - \mathbf{p}_1^{(N)}). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Равенства (2.7) и (2.9) можно записать компактно в такой форме:

$$\sum_B \langle B | A_2 \rangle^* \langle B | A_1 \rangle = \delta(A_2, A_1), \quad (2.10)$$

где сумма по  $B$  имеет смысл интегрирования по конфигурационному пространству микрообъекта, а символ  $\delta(A_2, A_1)$  имеет смысл многомерной  $\delta$ -функции в пространстве полного набора физических переменных  $A$ .

### § 3. ФОРМАЛИЗМ СПИНОВЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

Важной физической величиной, которая используется для описания состояния микрочастиц, является *момент импульса* — спин, который необходимо рассматривать как дополнительную

физическую переменную в полном наборе *B*. Кроме спина (собственного момента импульса), частица может иметь еще «обычный» момент импульса, который является результатом пространственного перемещения и выражается через импульс и координату частицы. Такой момент называют *орбитальным* (или *угловым*) *моментом импульса*<sup>1</sup> в отличие от собственного момента импульса.

В классической физике момент импульса является вектором, т. е. характеризуется тремя независимыми величинами, например тремя проекциями на координатные оси. Будем обозначать собственный момент импульса буквой  $S$  в отличие от орбитального момента импульса  $L$ . Когда нас не будет интересовать физическая интерпретация момента импульса, т. е. в общем случае, мы будем использовать для обозначения символ  $J$ .

В квантовой физике момент импульса характеризуется двумя независимыми величинами, в качестве которых выбирают квадрат момента  $J^2$  и проекцию момента на какую-либо координатную ось (ось квантования). Не нарушая общности, мы всегда можем обозначить ось квантования индексом  $z$ , т. е. выбрать для описания момента импульса величины  $J^2$  и  $J_z$  ( $S^2$  и  $S_z$  — для описания спина).

Уравнения квантовой механики приводят для любых микротел к универсальному спектру величин  $J^2$  и  $J_z$  (см. § 9 и приложение *B*):

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad (3.1)$$

$$J_z = \hbar m, \quad |m| \leq j. \quad (3.2)$$

Здесь  $j$  — квантовое число (безразмерное целое или полуцелое положительное число). Число  $m$  при заданном  $j$  может принимать следующие  $2j+1$  значения:

$$m = j, j-1, \dots, -j. \quad (3.3)$$

Оно имеет простой физический смысл, так как в единицах  $\hbar$  оно совпадает с проекцией момента импульса. Число  $j$  связано более сложным образом с величиной момента, однако для простоты его обычно называют моментом импульса в единицах  $\hbar$ . При больших значениях момента получаем

$$J^2 \approx \hbar^2 j^2$$

(с точностью до поправки  $\sim 1/j$ ). В этом случае квантовое число  $j$  уже совпадает с величиной момента импульса, измеренного в единицах  $\hbar$ .

<sup>1</sup> Названия «спин» и «орбитальный момент» неудачны, так как отражают неправильные, классические представления. Эти названия были введены тогда, когда еще пытались интерпретировать движение микрочастицы как перемещение по траектории (орбите) с дополнительным «собственным вращением» (от англ. spin — вращение).

Для собственного момента количества движения аналогичные формулы можно записать в следующем виде:

$$\mathbf{S}^2 = \hbar^2 s(s+1), \quad (3.4)$$

$$S_z = \hbar \sigma, \quad \sigma = s, s-1, \dots, -s. \quad (3.5)$$

Число  $s$  наряду с массой является важнейшей внутренней характеристикой частицы; именно это число называют спином частицы. Частица, у которой  $s$ —целое число, называется *бозоном* или *бозе-частицей*. Частица с полуцелым  $s$  называется *фермionом* или *ферми-частицей*.

Значение числа  $\sigma$  в отличие от  $s$  может изменяться при движении частицы. Поэтому в полный набор переменных  $B$  для частицы с отличным от нуля спином входят 4 переменные:

$$B \sim \begin{cases} \mathbf{r}, \sigma \text{—в координатном представлении,} \\ \mathbf{p}, \sigma \text{—в импульсном представлении.} \end{cases} \quad (3.6)$$

Различные значения  $\sigma$  соответствуют разным проекциям спина на ось квантования—разным *спиновым состояниям* заданной частицы. Подобные разные состояния, соответствующие разным значениям переменных в полном наборе  $B$ , называются *базисными состояниями* в  $B$ -представлении.

Для электрона и протона  $s = \frac{1}{2}$ , поэтому возможны два спиновых состояния, соответствующие двум разным ориентациям спина: «спин вверх» ( $\sigma = \frac{1}{2}$ ) и «спин вниз» ( $\sigma = -\frac{1}{2}$ ). Обратим внимание на условность этой терминологии. Действительно, если представлять себе спин как вектор в пространстве, то ориентация вверх соответствовала бы проекции

$$S_z = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar \sqrt{3/2} \neq \hbar \cdot \frac{1}{2}.$$

Кроме того, у вектора должна быть определенная проекция на координатную плоскость  $xy$ , перпендикулярную к оси квантования, в то время как для спина можно задать только проекцию  $S_z$ . Все это показывает, что момент импульса нельзя представить себе как пространственно ориентированный вектор. Лучше всего отказаться от этого привычного классического образа и при описании спина пользоваться только квантовомеханическими переменными  $\mathbf{S}^2$  и  $S_z$ . Тогда употребляемую обычно «геометрическую» терминологию нужно воспринимать просто как некоторое условное соглашение, а не как намек на наглядный геометрический образ.

В нерелятивистском приближении спиновая переменная независима от других переменных. Поэтому амплитуда вероятности может быть записана в виде произведения *спиновой части* и *пространственной части*

$$\Psi_A(\mathbf{r}, \sigma) = \Psi_A(\mathbf{r}) \cdot \Psi_A(\sigma). \quad (3.7)$$

Рассмотрим теперь подробно спиновую часть волновой функции на примере электрона. В полный набор  $A$  также входит спиновая переменная, но ось квантования может быть выбрана по-другому. Измерение  $B$  в этом случае можно интерпретировать как переход к другой оси квантования — переход к другим базисным состояниям. Для того чтобы различать спиновые переменные в полных наборах  $A$  и  $B$ , введем для них индексы и запишем амплитуду вероятности в виде

$$\Psi_A(\sigma_B) \equiv \langle \sigma_B | \sigma_A \rangle. \quad (3.8)$$

Все возможные значения спиновой функции (3.8) можно расположить в виде следующей  $2 \times 2$  матрицы:

$$\Psi_A(\sigma_B) = \begin{pmatrix} \langle \frac{1}{2} | \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2} | -\frac{1}{2} \rangle \\ \langle -\frac{1}{2} | \frac{1}{2} \rangle & \langle -\frac{1}{2} | -\frac{1}{2} \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

Первый столбец матрицы является спиновой волновой функцией электрона, который находится в состоянии с заданной проекцией спина  $\sigma_A = \frac{1}{2}$  на ось квантования  $A$ . Первая строка этого столбца является амплитудой вероятности обнаружить у электрона проекцию спина на ось  $B$   $\sigma_B = \frac{1}{2}$ :

$$w_A\left(\frac{1}{2}\right) = \left| \langle \frac{1}{2} | \frac{1}{2} \rangle \right|^2. \quad (3.10)$$

Вторая строка первого столбца является амплитудой вероятности обнаружить проекцию спина  $\sigma_B = -\frac{1}{2}$ :

$$w_A\left(-\frac{1}{2}\right) = \left| \langle -\frac{1}{2} | \frac{1}{2} \rangle \right|^2. \quad (3.11)$$

Совершенно аналогично второй столбец матрицы (3.9) описывает состояние электрона с проекцией  $\sigma_A = -\frac{1}{2}$ . Таким образом, спиновая часть волновой функции электрона в данном состоянии  $A$  может быть записана в виде *двухкомпонентного комплексного вектора* в некотором *спиновом пространстве*:

$$\Psi_A(\sigma_B) = \begin{pmatrix} \langle \sigma_B = \frac{1}{2} | A \rangle \\ \langle \sigma_B = -\frac{1}{2} | A \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Такой двухкомпонентный вектор называется *спинором*. Для спинора (3.12) можно ввести условие нормировки:

$$\sum_B |\Psi_A(\sigma_B)|^2 = \left| \langle \frac{1}{2} | A \rangle \right|^2 + \left| \langle -\frac{1}{2} | A \rangle \right|^2 = 1. \quad (3.13)$$

Спинор имеет простейший вид в том случае, когда оси квантования  $z_A$  и  $z_B$  совпадают:

$$\begin{aligned}\Psi_A(\sigma_B) &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ — для } \sigma_A = \frac{1}{2}, \\ \Psi_A(\sigma_B) &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ — для } \sigma_A = -\frac{1}{2}.\end{aligned}\quad (3.14)$$

Спиноры (3.14) являются *базисными векторами* (ортами), которые соответствуют двум базисным спиновым состояниям. Формулы (3.14) вытекают из очевидного факта: если имеется электрон с заданной проекцией  $\sigma_A = \frac{1}{2}$  на ось  $A$ , то при измерении  $B$  с достоверностью будет обнаружена проекция  $\sigma_B = \frac{1}{2}$  на ту же самую ось квантования. Поставив рядом два столбца (3.14), получаем единичную спиновую матрицу:

$$\Psi_A(\sigma_B) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Заметим, что при совпадении осей квантования в начальном и конечном измерениях можно не вводить для обозначения соответствующих спиновых переменных двух разных букв  $A$  и  $B$ , так как в этом случае нужно считать  $B = A$ . Однако необходимо отличать разные ориентации спина в каждом измерении — для этого достаточно пронумеровать их индексами  $i, k = 1, 2$ . Пусть значения  $i = 1$  и  $2$  соответствуют значениям  $\sigma_B = \frac{1}{2}$  и  $\sigma_B = -\frac{1}{2}$ , а значения  $k = 1$  и  $2$  — значениям  $\sigma_A = \frac{1}{2}$  и  $\sigma_A = -\frac{1}{2}$ . Амплитуду (3.15) можно тогда записать следующим образом:

$$\langle A_i | A_k \rangle \equiv \langle \sigma_i | \sigma_k \rangle = \delta_{ik}. \quad (3.16)$$

В выражении (3.16) мы использовали общепринятое обозначение для единичной матрицы (символа Кронекера):

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 \text{ для } i = k, \\ 0 \text{ для } i \neq k. \end{cases} \quad (3.17)$$

Иногда вместо двух значений индекса  $i = 1$  и  $2$  мы будем употреблять также индексы «+» и «-», которые более наглядно указывают на две ориентации спина  $\sigma = +\frac{1}{2}$  и  $\sigma = -\frac{1}{2}$ .

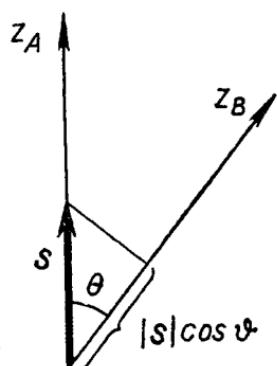


Рис. 1. Спиновый момент количества движения в двух координатных системах (векторная модель).

Перейдем к более сложному случаю, когда ось квантования  $B$  повернута на угол  $\theta$  относительно оси  $z_A$  (рис. 1). Амплитуда (3.9) задает теперь преобразование к другому базису в спиновом пространстве. Классическая физика с достоверностью предсказывает следующий результат для проекции спина на новую ось  $z_B$ :

$$\sigma_B^{(\text{класс})} = \sigma_A \cos \theta = \frac{1}{2} \cos \theta. \quad (3.18)$$

Но в соответствии с законами квантовой механики проекция спина на любую ось квантования может иметь только значения  $\sigma = \frac{1}{2}$  или  $-\frac{1}{2}$ . По этой причине мы должны обнаружить одну из возможных проекций на новую ось  $z_B$  с вероятностью (3.10) и (3.11). При измерении проекций спина у большого числа идентичных электронов мы переходим к условиям макроскопического опыта, когда должны выполняться законы классической физики. Значит, надо потребовать, чтобы для среднего значения проекции в макроскопическом опыте

$$\bar{\sigma}_B = \sum_B \sigma_B w(B) \quad (3.19)$$

имел место классический результат (3.18).

Учитывая дополнительно условие нормировки (3.13), получим систему двух уравнений для двух неизвестных вероятностей:

$$\begin{cases} w_+ \left( \frac{1}{2} \right) + w_+ \left( -\frac{1}{2} \right) = 1, \\ \frac{1}{2} w_+ \left( \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} w_+ \left( -\frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \cos \theta. \end{cases} \quad (3.20)$$

Решение системы уравнений (3.20) имеет вид:

$$\begin{aligned} w_+ \left( \frac{1}{2} \right) &= \cos^2 \frac{\theta}{2}, \\ w_+ \left( -\frac{1}{2} \right) &= \sin^2 \frac{\theta}{2}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Комплексную амплитуду вероятности можно найти из результата (3.21) лишь с точностью до неопределенных фаз:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} \left| \frac{1}{2} \right. \right\rangle &= e^{i\alpha} \cos \frac{\theta}{2}, \\ \left\langle -\frac{1}{2} \left| \frac{1}{2} \right. \right\rangle &= e^{i\beta} \sin \frac{\theta}{2}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  — произвольные действительные числа.

Совершенно аналогично для электрона в состоянии  $\sigma_A = -\frac{1}{2}$  получаем:

$$\begin{aligned} w_- \left( \frac{1}{2} \right) &= \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad \left\langle \frac{1}{2} \left| -\frac{1}{2} \right. \right\rangle = e^{i\gamma} \sin \frac{\theta}{2}; \\ w_- \left( -\frac{1}{2} \right) &= \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad \left\langle -\frac{1}{2} \left| -\frac{1}{2} \right. \right\rangle = e^{i\delta} \cos \frac{\theta}{2}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Амплитуды (3.22), (3.23) в пределе при  $\theta \rightarrow 0$  должны переходить в единичную матрицу (3.15). Поэтому нужно подставить значения фаз  $\alpha = \delta = 0$ . Матрица перехода к повернутой оси квантования имеет, таким образом, следующий вид:

$$\langle \sigma_B | \sigma_A \rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & e^{i\gamma} \sin \frac{\theta}{2} \\ e^{i\beta} \sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.24)$$

Произвольные фазы  $\gamma$  и  $\beta$  в (3.24) не влияют на физические результаты, следовательно, их можно выбрать только из дополнительных математических соображений. Отметим, что  $2 \times 2$  матрица (3.24) является аналогом  $3 \times 3$  матрицы преобразования вектора от одной системы координат к другой, повернутой относительно первой на угол  $\theta$ .

#### § 4. ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ И ЗАКОН КОМПОЗИЦИИ АМПЛИТУД

В квантовой механике допускается возможность складывать амплитуды вероятности следующим образом:

$$\langle B | A_1 \rangle c_1 + \langle B | A_2 \rangle c_2 + \dots . \quad (4.1)$$

Здесь  $A_1, A_2, \dots$  — разные численные значения переменных в полном наборе  $A$ , а  $c_1, c_2, \dots$  — произвольные комплексные коэффициенты. Интерпретация суммы амплитуд (4.1) составляет содержание *принципа суперпозиции*, который можно сформулировать следующим образом: если мы имеем состояния движения, описываемые амплитудами вероятности  $\langle B | A_1 \rangle, \langle B | A_2 \rangle, \dots$ , то возможно некоторое новое состояние движения, которому соответствует амплитуда вероятности вида (4.1). Коэффициент  $c_i$  в сумме (4.1) имеет смысл амплитуды вероятности обнаружить в новом состоянии  $i$ -ое значение переменных  $A$ . Если сумма (4.1) берется по всем возможным значениям переменных  $A$ , то она имеет смысл амплитуды вероятности нового состояния в представлении  $B$ .

Вводя для обозначения нового состояния индекс  $\Phi$ , можно записать сделанное утверждение в виде следующего равенства:

$$\sum_i \langle B | A_i \rangle \langle A_i | \Phi \rangle = \langle B | \Phi \rangle. \quad (4.2)$$

Суммирование в левой части равенства (4.2) аналогично суммированию в равенствах (1.9) и (2.10): оно проводится по спектру переменных в полном наборе  $A$ , т. е. по всем базисным состояниям в  $A$ -представлении (для непрерывных переменных подразумевается вычисление интеграла).

С математической точки зрения соотношение (4.2) является *законом композиции (правилом умножения) амплитуд вероятности*. Обратим внимание на то, что закон композиции напоминает правило умножения матриц:

$$\sum_A \Psi_{BA} \Psi_{A\Phi} = \Psi_{B\Phi}. \quad (4.3)$$

Действительно, мы имеем одинаковые индексы  $A$  у двух разных матриц и проводим суммирование по всем возможным значениям этого индекса, получая в результате новую матрицу. Таким образом, суммирование в (4.2) аналогично свертыванию матричного индекса  $A$  у двух матриц:  $\Psi_{BA} \equiv \langle B | A \rangle$  и  $\Psi_{A\Phi} \equiv \langle A | \Phi \rangle$ . Отличие состоит, в о-первых, в том, что квантовомеханический индекс является обычно совокупностью нескольких переменных и свертывание индекса эквивалентно суммированию сразу по нескольким переменным; в о-вторых, некоторые переменные принимают непрерывные значения, поэтому вместо суммы иногда необходимо вычислять интеграл. В результате свертывания индекса  $A$  амплитуда  $\langle A | \Phi \rangle$  преобразуется в амплитуду  $\langle B | \Phi \rangle$ , т. е. мы переходим к другому представлению волновой функции состояния  $\Phi$ .

Рассмотрим соотношение (4.2) для бесспиновой частицы, когда в качестве наборов  $A$  и  $B$  выбраны импульсное и координатное представления:

$$\int \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \Phi \rangle d^3p = \langle \mathbf{r} | \Phi \rangle. \quad (4.4)$$

Формула (4.4) осуществляет переход от волновой функции в импульсном представлении  $\langle \mathbf{p} | \Phi \rangle$  к волновой функции в координатном представлении  $\langle \mathbf{r} | \Phi \rangle$ . Матрицей перехода является плоская волна (2.3); поэтому соотношение (4.4) имеет вид фурье-преобразования функции  $\langle \mathbf{p} | \Phi \rangle$ :

$$\int \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \langle \mathbf{p} | \Phi \rangle d^3p = \langle \mathbf{r} | \Phi \rangle. \quad (4.5)$$

Обратное фурье-преобразование может быть получено умножением равенства (4.5) на

$$\frac{e^{-i\mathbf{p}_1\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}_1 \rangle^* \quad (4.6)$$

и интегрированием по координатам. Интеграл по координатам в левой части полученного соотношения можно заменить  $\delta$ -функцией (2.7), после чего легко выполнить оставшееся интегрирование

ние по импульсам. В результате мы получим соотношение для перехода от координатного представления к импульсному:

$$\langle \mathbf{p}_1 | \Phi \rangle = \int \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}_1 \rangle^* \langle \mathbf{r} | \Phi \rangle d^3r. \quad (4.7)$$

Сравнение с формулой (4.2) показывает, что

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle^* = \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle. \quad (4.8)$$

В общем случае соотношение (4.8) можно записать в виде:

$$\langle B | A \rangle^* = \langle A | B \rangle. \quad (4.9)$$

Оно имеет смысл правила перестановки начальных и конечных условий в амплитуде вероятности, что аналогично обращению времени в классической механике.

Учитывая свойство амплитуд (4.9), можно переписать соотношение (2.10) в следующей форме:

$$\sum_B \langle A_2 | B \rangle \langle B | A_1 \rangle = \delta(A_2, A_1). \quad (4.10)$$

Левая часть (4.10) — это композиция амплитуд, поэтому в правой части этого равенства должна стоять амплитуда  $\langle A_2 | A_1 \rangle$ . Мы получаем, таким образом, важное свойство амплитуд перехода между двумя разными базисными состояниями в одном представлении:

$$\langle A_i | A_k \rangle = \delta(A_i, A_k). \quad (4.11)$$

Для случая непрерывных переменных в полном наборе  $A \sim \{x, y, \dots\}$  правая часть равенства (4.11) — это многомерная  $\delta$ -функция, т. е. произведение  $\delta$ -функций вида

$$\delta(x_i - x_k) \delta(y_i - y_k) \dots. \quad (4.12)$$

Соотношения (4.10) и (4.11) справедливы также и в случае дискретных переменных  $A$ , но символ  $\delta(A_i, A_k)$  нужно тогда понимать как единичную матрицу

$$\delta(A_i, A_k) = \delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{для } i = k, \\ 0 & \text{для } i \neq k. \end{cases} \quad (4.13)$$

Для спиновых переменных электрона, например, соотношение (4.11) совпадает с (3.16).

В общем случае непрерывных и дискретных переменных в правой части равенств (4.10) и (4.11) стоит произведение, которое содержит по единичной матрице от каждой дискретной переменной и по  $\delta$ -функции от каждой непрерывной переменной в полном наборе  $A$ . Так, для электрона символ  $\delta(A_i, A_k)$  в координатном представлении имеет вид:

$$\delta(A_i, A_k) = \delta(x_i - x_k) \cdot \delta(y_i - y_k) \cdot \delta(z_i - z_k) \cdot \delta(\sigma_i, \sigma_k). \quad (4.14)$$

Учитывая, что  $\delta$ -функция Дирака  $\delta(x_i - x_k)$  является обобщением единичной матрицы  $\delta_{ik}$  на случай непрерывной переменной, символ  $\delta(A_i, A_k)$  можно рассматривать как *многомерную единичную матрицу в пространстве переменных A*.

Физический смысл принципа суперпозиции состоит в том, что любой переход  $\Phi \rightarrow B$  можно представить как сумму переходов типа  $\Phi \rightarrow A \rightarrow B$  через промежуточные базисные состояния  $A$ , причем описание перехода осуществляется суперпозицией амплитуд вида (4.2). Вероятность перехода можно записать в виде:

$$w(\Phi \rightarrow B) = \sum_i w(\Phi \rightarrow A_i) w(A_i \rightarrow B) + \quad (4.15) \\ + \sum_{i \neq k} \langle B | A_i \rangle \langle A_i | \Phi \rangle \langle B | A_k \rangle^* \langle A_k | \Phi \rangle^*.$$

Первая сумма в (4.15) содержит произведение вероятностей перехода через определенное промежуточное состояние. Во второй сумме имеется произведение амплитуд, соответствующих разным промежуточным состояниям, что указывает на своеобразную зависимость различных возможных путей перехода  $\Phi \rightarrow A \rightarrow B$  друг от друга. Если бы переходы через различные промежуточные состояния  $A_i$  были независимы друг от друга, то вероятность перехода  $\Phi \rightarrow B$  была бы равна сумме вероятностей для всех возможных путей перехода  $\Phi \rightarrow A \rightarrow B$ . Наличие второго члена в (4.15) приводит к явлению *интерференции* в квантовой механике, которое аналогично интерференции электромагнитных волн. Вспомним, что интерференция в электродинамике обусловлена тем, что интенсивность равна квадрату суммы амплитуд, соответствующих разным путям распространения электромагнитных волн. Учитывая это, можно сказать, что принцип суперпозиции в квантовой механике приводит к интерференции волн де Броиля, соответствующих разным возможностям движения микрочастицы.

## § 5. СУПЕРПОЗИЦИЯ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМА

Для иллюстрации принципа суперпозиции рассмотрим несколько опытов с прибором, состоящим из трех последовательно соединенных магнитов Штерна—Герлаха (рис. 2). Первый магнит, как обычно, разделяя атомы, находящиеся в разных спиновых состояниях с проекциями  $\sigma = \frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ , может расщеплять попадающий в него пучок неполяризованных атомов на два пучка. Второй магнит, имея обратную полярность, отклоняет каждый пучок в сторону, противоположную направлению отклонения пучков первым магнитом. Третий магнит отклоняет каждый пучок так же, как первый магнит, сводя оба пучка снова в один. В нижней части рисунка 2 показан путь атомов через три магнита: верхний пучок соответствует ориентации

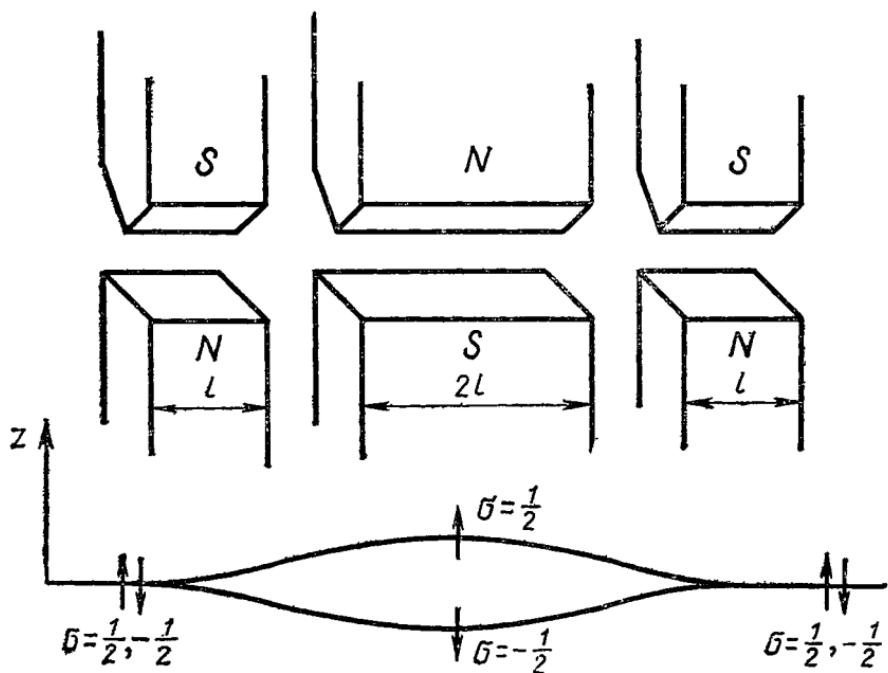


Рис. 2. Фильтр-анализатор Штерна — Герлаха.

спина «вверх», а нижний пучок — ориентации спина «вниз». Разделив пространственно два пучка в среднем магните, мы получаем простую возможность фильтровать атомы по спиновым состояниям. Для этого достаточно на пути одного из пучков поставить перегородку, тогда прибор будет пропускать только атомы с определенной ориентацией спина, создавая поляризованный пучок. Прибор превращается в *фильтр-анализатор*, который удобно использовать для приготовления и измерения различных спиновых состояний. Говоря об анализе по спиновым состояниям, мы отвлекаемся от пространственного движения атома и идеализируем тем самым наши опыты. Для облегчения понимания их физической сущности лучше всего, однако, игнорировать те усложнения, которые имеются в реальных приборах Штерна — Герлаха.

Опыт 1. Будем впускать в фильтр Штерна — Герлаха пучок поляризованных по оси  $z$  атомов. Внутри прибора все атомы, не расщепляясь на два пучка, пойдут по одному пути — верхнему в случае поляризованного вверх начального пучка, нижнему в случае поляризованного вниз начального пучка. Перегораживание одного из путей приведет к тому, что прибор будет либо полностью пропускать падающий пучок  $A$ , либо полностью задерживать его в зависимости от положения перегородки (рис. 3). Результат нашего опыта может быть описан

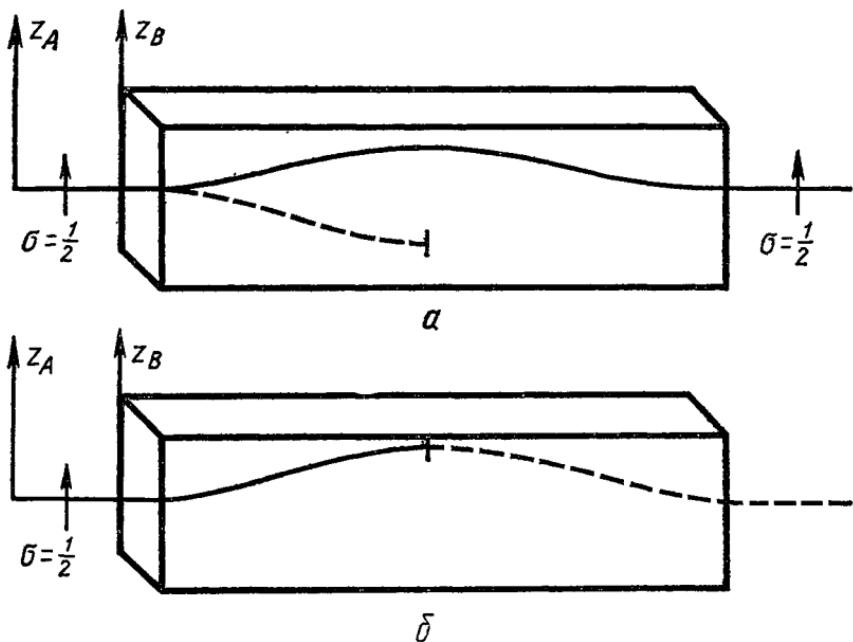


Рис. 3. Схема прохождения поляризованного пучка через фильтр-анализатор с осью квантования, направленной вдоль начальной поляризации.

амплитудой (3.15), в которой индекс  $A$  соответствует начальному условию поляризации, а индекс  $B$  — условиям измерения в фильтре Штерна—Герлаха. Первая строка первого столбца матрицы (3.15) указывает на то, что пучок полностью проходит через прибор, как это показано на рисунке 3,  $a$ . Вторая строка первого столбца указывает на полную задержку начального пучка (рис. 3,  $b$ ).

Опыт 2. Будем впускать поляризованный пучок атомов в фильтр Штерна—Герлаха, у которого ось квантования  $z_B$  наклонена под углом  $\theta$  к оси поляризации  $z_A$  начального пучка (рис. 4). Переход  $A \rightarrow B$  может быть описан формулами (3.21) и (3.24), которые позволяют вычислить количество атомов, прошедших через фильтр  $B$  в случаях  $a$  и  $b$ :

$$\begin{aligned} w(A \rightarrow B_+) &= \cos^2 \frac{\theta}{2} \text{ для случая } a, \\ w(A \rightarrow B_-) &= \sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ для случая } b. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Индексы « $+$ » и « $-$ » у символа  $B$  указывают на переходы в состояния с проекциями  $\sigma_B = \frac{1}{2}$  (рис. 4 $a$ ) и  $\sigma_B = -\frac{1}{2}$  (рис. 4 $b$ ).

Опыт 3. Добавим в предыдущем опыте еще одно измерение с помощью фильтра  $C$ , у которого ось квантования совпадает

с направлением начальной поляризации атомов  $A$  (рис. 5). Теперь мы имеем три последовательных измерения, которым соответствуют три набора переменных  $A, B, C$ . Измерение  $A$  играет роль начальных условий, задавая начальную поляризацию

атомов  $\sigma_A = \frac{1}{2}$ . Измерение фильтром  $B$  анализирует началь- ное состояние в терминах новой переменной — проекции  $\sigma_B$  на новую ось квантования  $z_B$ . При этом оказывается специфическая роль измерения в квантовой механике — его воздействие на изме- ряемый микрообъект. В результате измерения  $B$  прежнее состоя- ние движения исчезает; возникает новое состояние движения, в котором переменные  $B$  играют роль начальных условий. Тот факт, что до этого атом находился в состоянии  $A$ , никак не влияет на последующее третье измерение  $C$ . Результаты изме- рения  $C$  полностью обусловлены переходом  $B \rightarrow C$  и задаются амплитудой  $\langle C | B \rangle$  вида (3.24).

Переходы  $A \rightarrow B$  и  $B \rightarrow C$  в третьем опыте являются независимыми событиями. Поэтому вероятность прохождения через два фильтра равна произведению вероятностей:

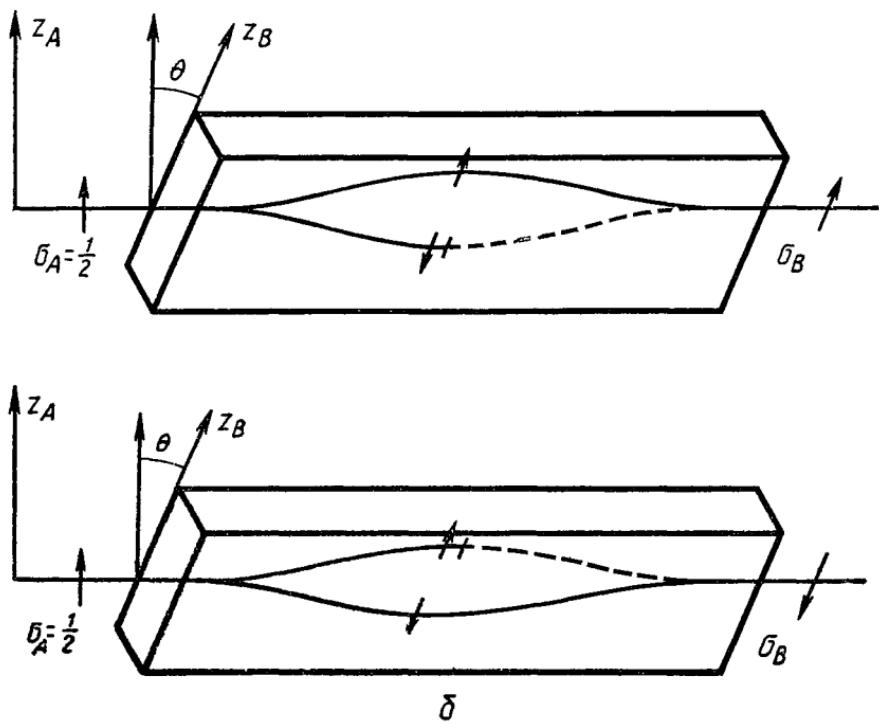
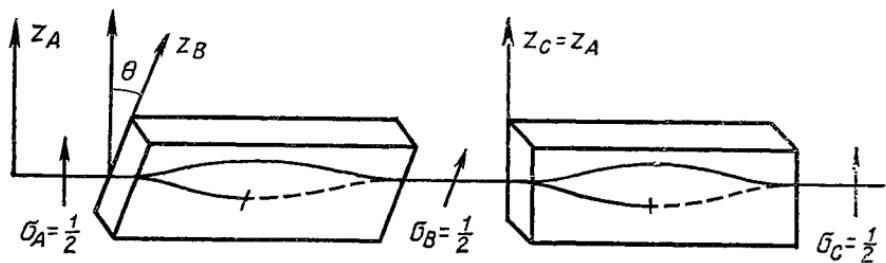
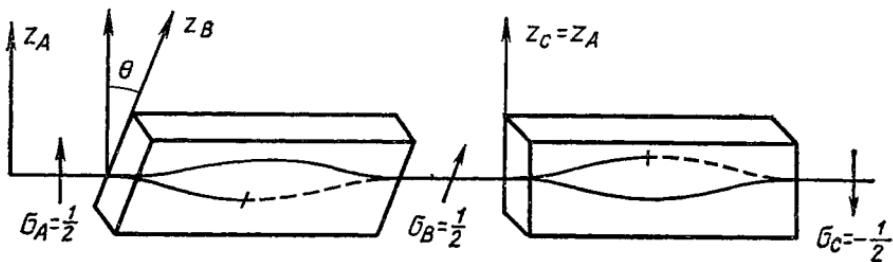


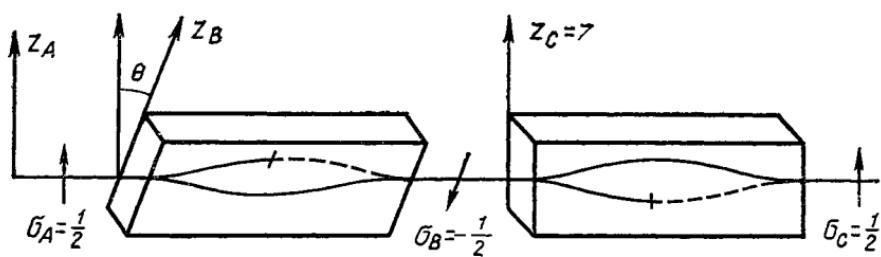
Рис. 4. Схема прохождения поляризованного пучка через фильтр-анализатор с осью квантования, направленной под углом к начальной поляризации.



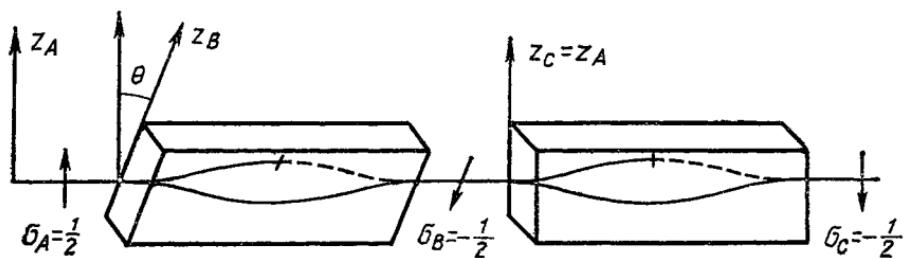
*α*



*δ*



*δ*



*δ*

Рис. 5. Схема прохождения поляризованного пучка через два фильтра-анализатора с разными направлениями осей квантования.

$$\begin{aligned}
 \text{a)} \quad & w(A \rightarrow B_+ \rightarrow C_+) = w(A \rightarrow B_+) w(B_+ \rightarrow C_+) = \cos^2 \frac{\theta}{2} \cos^2 \frac{\theta}{2}; \\
 \text{б)} \quad & w(A \rightarrow B_+ \rightarrow C_-) = w(A \rightarrow B_+) w(B_+ \rightarrow C_-) = \cos^2 \frac{\theta}{2} \sin^2 \frac{\theta}{2}; \\
 & \quad \quad \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

$$\text{в)} \quad w(A \rightarrow B_- \rightarrow C_+) = w(A \rightarrow B_-) w(B_- \rightarrow C_+) = \sin^2 \frac{\theta}{2} \sin^2 \frac{\theta}{2};$$

$$\text{г)} \quad w(A \rightarrow B_- \rightarrow C_-) = w(A \rightarrow B_-) w(B_- \rightarrow C_-) = \sin^2 \frac{\theta}{2} \cos^2 \frac{\theta}{2}.$$

Вероятности (5.2) соответствуют четырем возможностям прохождения фильтров  $B$  и  $C$ , как это показано на рисунке 5. Сумма четырех вероятностей равна единице. Это означает, что количество атомов, прошедших любым способом оба фильтра, точно совпадает с количеством атомов в начальном пучке  $A$ .

Можно вычислить также количество атомов, вышедших из фильтра  $C$  в состоянии, которое соответствует проекции  $\sigma_C = -\frac{1}{2}$ , и прошедших фильтр  $B$  любым способом: оно определяется суммой вероятностей для случаев  $\text{б}$  и  $\text{г}$ :

$$\begin{aligned}
 w\left(A \begin{array}{c} \nearrow B_+ \\ \searrow B_- \end{array} C_-\right) &= w(A \rightarrow B_+ \rightarrow C_-) + w(A \rightarrow B_- \rightarrow C_-) = \\
 &= 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \cos^2 \frac{\theta}{2}. \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

Опыт 4. Изменим опыт 3, убрав перегородку в фильтре  $B$  (рис. 6). На первый взгляд кажется, что новый опыт эквивалентен сумме двух опытов 3б и 3г, показанных на рисунках 5, б, г, и что количество прошедших атомов определяется вероятностью (5.3). Однако на самом деле ситуация существенно изменяется. Убрав перегородку в фильтре  $B$ , мы тем самым отказываемся от промежуточного измерения. Разделяя падающие атомы на два пучка, прибор  $B$  перестает их фильтровать. Он

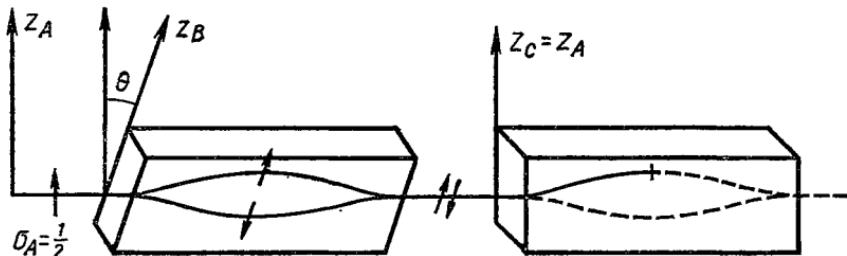


Рис. 6. Схема опыта, иллюстрирующего принцип суперпозиции спиновых состояний.

теперь не изменяет состояние движения, так как прошлая информация теряется не при разделении на пучки, а при сортировке по новым состояниям. Атомы приходят в прибор  $C$  так, как если бы прибора  $B$  вообще не было. Это означает, что количество прошедших атомов определяется амплитудой (3.15):

$$w(A \rightarrow C_-) = |\langle C_- | A \rangle|^2 = \left| \left\langle -\frac{1}{2} \left| \frac{1}{2} \right. \right\rangle \right|^2 = 0. \quad (5.4)$$

Отличие от результата (5.3) обусловлено тем, что движение через прибор  $B$  описывается теперь суперпозицией амплитуд типа (4.2):

$$\langle C_- | A \rangle = \sum_{i=\pm} \langle C_- | B_i \rangle \langle B_i | A \rangle. \quad (5.5)$$

Квадрат модуля (5.5) состоит из четырех слагаемых:

$$\begin{aligned} & |\langle C_- | B_+ \rangle|^2 |\langle B_+ | A \rangle|^2 + |\langle C_- | B_- \rangle|^2 |\langle B_- | A \rangle|^2 + \\ & + \langle C_- | B_+ \rangle \langle B_+ | A \rangle \langle C_- | B_- \rangle^* \langle B_- | A \rangle^* + \\ & + \langle C_- | B_- \rangle \langle B_- | A \rangle \langle C_- | B_+ \rangle^* \langle B_+ | A \rangle^*. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Два первых слагаемых совпадают с вероятностью (5.3). Кроме того, в сумме (5.6) имеются два интерференционных члена, которые содержат произведение амплитуд для двух разных промежуточных состояний с проекциями  $\sigma_B = \frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ . Нулевой результат (5.4) означает, что две волны де Бройля, соответствующие двум возможным путям прохождения через прибор  $B$ , как бы «гасят» друг друга аналогично тому, как это происходит в дифракционных картинах при интерференции света.

## § 6. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ ВЕКТОРЫ СОСТОЯНИЯ

Мы уже не раз указывали на аналогию между векторной алгеброй и формализмом квантовой механики. Проследим эту аналогию дальше, вводя новое понятие *квантовомеханического вектора состояния*. Для этого обратим внимание на то, что амплитуда вероятности  $\langle B | A \rangle$  похожа на скалярное произведение  $(BA)$  двух векторов  $A$  и  $B$ . Действительно, обе величины зависят от двух характеристик, обозначенных буквами  $A$  и  $B$ , и для них можно написать аналогичные соотношения

$$(BA) = \sum_i (Be_i) (e_i A), \quad (6.1)$$

$$\langle B | A \rangle = \sum_i \langle B | E_i \rangle \langle E_i | A \rangle. \quad (6.2)$$

Соотношение (6.1) — это запись скалярного произведения через проекции векторов  $A_i = (Ae_i)$  и  $B_i = (Be_i)$  на базисные орты  $e_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ). Соотношение (6.2) — это разложение типа (4.2) по

промежуточным базисным состояниям  $E_i$ . Переход к вектору  $\mathbf{A}$  можно осуществить, просто вычеркивая символ  $\mathbf{B}$  в соотношении (6.1):

$$\mathbf{A} = \sum_i \mathbf{e}_i (\mathbf{e}_i \mathbf{A}). \quad (6.3)$$

При этом получается разложение вектора  $\mathbf{A}$  по трем базисным ортам. Поступив аналогично с (6.2), мы приходим к соотношению:

$$|A\rangle = \sum_i |E_i\rangle \langle E_i| A\rangle. \quad (6.4)$$

Здесь появилась новая величина вида

$$|A\rangle, \quad (6.5)$$

аналогичная вектору  $\mathbf{A}$ . Символ (6.5) обозначает квантовомеханический вектор состояния, или более кратко *вектор состояния*. Его можно рассматривать как элемент некоторого *абстрактного квантовомеханического пространства*, которое в математике принято называть гильбертовым пространством<sup>1</sup>.

Из принципа суперпозиции вытекает, что в квантовомеханическом пространстве существуют операции сложения векторов и умножения вектора на любое комплексное число, так как в правой части равенства (6.4) стоит линейная комбинация вида

$$|E_1\rangle c_1 + |E_2\rangle c_2 + \dots \quad (6.6)$$

Пространство, обладающее таким свойством, называется *линейным*.

Вектор (6.5) является математической характеристикой физического состояния микрообъекта<sup>2</sup>, заданного указанием полного набора переменных  $A$ . В отличие от вектора  $|A\rangle$  амплитуда характеризует не только состояние наблюдаемого микрообъекта, но и способ наблюдения путем указания измеряемых переменных  $B$ . Один и тот же вектор (6.5) можно описать несколькими амплитудами вероятности, которые отличаются индексом представления. Эта многозначность является следствием того, что над заданным микрообъектом можно сделать много наблюдений, отличающихся измеряемыми физическими переменными. Вводя вектор (6.5), мы отвлекаемся от конкретного способа рассмотрения микрообъекта с помощью конкретного измерительного прибора точно так же, как отвлекаемся от конкретной системы координат при рассмотрении символа  $\mathbf{A}$ . Таким образом, вектор  $|A\rangle$  отличается от амплитуды  $\langle B_i | A \rangle$  подобно тому, как вектор  $\mathbf{A}$  отличается от про-

<sup>1</sup> Действия с векторами в абстрактных пространствах изучает раздел математики, который называется функциональным анализом.

<sup>2</sup> Стого говоря, состояние микрообъекта характеризуется не вектором, а линией (лучом) в абстрактном пространстве  $|A\rangle c$ , где  $c$  — произвольное число, так как умножение вектора на число изменяет лишь нормировку и не влияет на физические результаты.

екции  $A_i = (\mathbf{A}e_i)$  на определенную координатную ось. Измерительный прибор  $B$  как бы выполняет функцию фиксированной системы отсчета при измерении физических характеристик заданного микрообъекта, а амплитуда  $\langle B_i | A \rangle$  играет роль проекции вектора  $| A \rangle$  на определенную базисную ось.

Кроме вектора (6.5), в квантовой механике существует вектор другого типа, который можно получить вычеркиванием состояния  $A$  в соотношении (6.2):

$$\langle B | = \sum_i \langle B | E_i \rangle \langle E_i |. \quad (6.7)$$

Следуя Дираку, величину (6.7) называют *бра-вектором*, а величину (6.5) — *кет-вектором*. Названия «бра» и «кет», введенные для обозначения векторов  $\langle B |$  и  $| A \rangle$ , являются фонетическим переводом английских слов «bra» и «cket», которые составляют слово bracket (скобка) аналогично тому, как символы  $\langle B |$  и  $| A \rangle$  составляют обозначение амплитуды вероятности  $\langle B | A \rangle$ . Составление скобки  $\langle B | A \rangle$  из бра- и кет-векторов имеет не только чисто формальный смысл, но может быть интерпретировано как переход к *скалярному произведению* двух векторов.

Вектор (6.7) наряду с вектором (6.5) характеризует состояние микрообъекта, так как каждому кет-вектору  $| A \rangle$  можно сопоставить бра-вектор

$$\langle A | = \sum_i \langle A | E_i \rangle \langle E_i | = \sum_i \langle E_i | A \rangle^* \langle E_i |. \quad (6.8)$$

Сравнение формул (6.4) и (6.8) показывает, что коэффициенты разложения бра- и кет-векторов по базисным векторам в соответствующих пространствах отличаются друг от друга комплексным сопряжением. По этой причине пространство бра-векторов является как бы комплексно сопряженным пространству кет-векторов. Любое векторное соотношение в квантовой механике можно написать как в бра-пространстве, так и в кет-пространстве, а для составления скалярного произведения требуется два типа векторов. Умножение комплексно сопряженных векторов при составлении скалярного произведения дает действительное число — *норму*  $\langle A | A \rangle$  вектора  $| A \rangle$ .

Учитывая, что в амплитуде  $\langle B | A \rangle$  вектору  $| B \rangle$  соответствует измерение физических переменных с помощью прибора  $B$ , можно сопоставить вектору  $| A \rangle$  измерение физических величин с помощью прибора  $A$ . Прибор  $A$  приготовляет начальное состояние  $A$ , а прибор  $B$  анализирует начальное состояние в терминах переменных  $B$ . Указанное соответствие можно проследить на рассмотренном в § 5 примере с фильтрами-анализаторами Штерна — Герлаха.

Интерпретация амплитуды вероятности как скалярного произведения показывает, что соотношение (4.11) имеет смысл *услов-*

сия ортонормированности базисных векторов  $|A_i\rangle$ , так как оно аналогично соотношению ортонормированности

$$(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_k) = \sum_{n=1}^3 e_{in} e_{kn} = \delta_{ik} \quad (6.9)$$

для базисных ортов  $\mathbf{e}_i$ . В равенстве (6.9) символ  $e_{in}$  обозначает  $n$ -ю проекцию  $i$ -го орта.

Получим еще одно важное свойство базисных векторов  $|A_i\rangle$ . Для этого заметим, что переход к правой части равенства (6.1) можно осуществить, вставляя в левую часть равенства единичную матрицу

$$\delta_{nm} = \sum_i e_{in} e_{im}. \quad (6.10)$$

Таблица 1

Векторная алгебра	Квантовая механика
Вектор $\mathbf{A}$	Вектор состояния $ A\rangle$ или $\langle A $
Скалярное произведение $(\mathbf{AB})$	Амплитуда вероятности (волновая функция) $\langle B   A \rangle = \langle A   B \rangle^*$
Запись скалярного произведения через проекции векторов на базисные орты $(\mathbf{BA}) = \sum_i (\mathbf{B}\mathbf{e}_i)(\mathbf{e}_i\mathbf{A})$	Принцип суперпозиции амплитуд $\langle B   A \rangle = \sum_i \langle B   E_i \rangle \langle E_i   A \rangle$
Разложение вектора по базисным ортам $\mathbf{A} = \sum_i \mathbf{e}_i (\mathbf{e}_i \mathbf{A})$	Разложение вектора состояния по базисным векторам в гильбертовом пространстве $ A\rangle = \sum_i  E_i\rangle \langle E_i  A \rangle$ или $\langle A  = \sum_i \langle A   E_i \rangle \langle E_i $
Условие ортонормированности базисных ортов $(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_k) = \delta_{ik}$	Условие ортонормированности базисных векторов $\langle E_i   E_k \rangle = \delta(i, k)$
Условие полноты базисных ортов $\sum_i (\mathbf{e}_i)_\alpha (\mathbf{e}_i)_\beta = \delta_{\alpha\beta}$	Соотношение полноты базисных векторов $\sum_i  E_i\rangle \langle E_i  = \hat{1}$

Соотношение (6.10) — это условие полноты базиса  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ . Оно означает, что любой вектор можно разложить по базисным ортам  $\mathbf{e}_i$ . Подобный переход в равенстве (6.2) можно осуществить подстановкой

$$| = \sum_i |E_i\rangle \langle E_i|. \quad (6.11)$$

Величину (6.11) по аналогии с (6.10) нужно рассматривать как единичную матрицу в квантовомеханическом пространстве. Действительно, основным свойством единичной матрицы является возможность умножать ее слева и справа на любой вектор, получая в результате тот же вектор. Умножая равенство (6.11) слева на вектор  $\langle B|$  или справа на вектор  $|A\rangle$ , мы получаем равенства (6.7) или (6.4), которые выражают указанное свойство.

Соотношение (6.11) нужно интерпретировать как *условие полноты базисных векторов*  $|E_i\rangle$ . Оно математически выражает тот факт, что любой квантовомеханический вектор можно разложить по базисным векторам. С чисто формальной точки зрения оно означает, что вертикальную линию в символах Дирака можно заменить на сумму по произвольным базисным состояниям.

Аналогию между векторной алгеброй и формализмом квантовой механики иллюстрирует таблица 1.

## Задачи к главе 1

1.1. По заданной волновой функции  $\Psi(x, y, z)$  вычислить вероятность нахождения частицы в интервалах значений координаты  $z$  от  $z_1$  до  $z_2$  и импульса  $p_y$  от  $p_1$  до  $p_2$ .

Ответ:

$$\omega = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{p_1}^{p_2} dp_y \int_{z_1}^{z_2} dz |\Psi(x, p_y, z)|^2,$$

где волновая функция в  $x$ -,  $p_y$ -,  $z$ -представлении имеет вид:

$$\Psi(x, p_y, z) = \int \frac{e^{-ip_y y/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \Psi(x, y, z) dy.$$

1.2. Найти волновые функции в  $p$ - и  $r$ -представлениях для частицы, локализованной в точке  $\mathbf{r}_0$ .

Ответ:

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{r}_0 \rangle = \langle \mathbf{r}_0 | \mathbf{p} \rangle^* = \frac{e^{-ip_0 r_0 / \hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}},$$

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}_0 \rangle = \sum_{\mathbf{p}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}_0 \rangle = \int \frac{e^{i\mathbf{p}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)/\hbar}}{(2\pi\hbar)^3} d^3p = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0).$$

1.3. Найти волновую функцию в импульсном представлении  $\Psi(p)$ , которая соответствует волновому пакету прямоугольной формы

$$\Psi(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} e^{ip_0 x/\hbar} & \text{для } -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}, \\ 0 & \text{для } |x| > \frac{a}{2}. \end{cases}$$

Ответ:

$$\Psi(p) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \Psi(x) dx = \sqrt{\frac{2\hbar}{\pi a}} \cdot \frac{\sin \frac{(p-p_0)a}{2\hbar}}{p-p_0}.$$

1.4. Найти нормировочный коэффициент  $N$  и перейти в импульсное представление для волнового пакета гауссовой формы

$$\Psi(x) = N e^{ip_0 x/\hbar - \alpha x^2}.$$

Решение. Из условия нормировки на единицу имеем:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = |N|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\alpha x^2} dx = |N|^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}.$$

Отсюда

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{i\delta}.$$

Выбирая для простоты фазовый множитель  $\delta = 0$ , получаем для нормировочной постоянной  $N = (2\alpha/\pi)^{1/4}$ . Вычисление волновой функции в импульсном представлении можно выполнить следующим образом:

$$\begin{aligned} \Psi(p) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \Psi(x) dx = \\ &= \frac{N}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-(p-p_0)^2/4\alpha\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha \left( \frac{p-p_0}{2\alpha\hbar} - x \right)^2} dx = \\ &= N \sqrt{1/2\alpha\hbar} e^{-(p-p_0)^2/4\alpha\hbar^2}. \end{aligned}$$

1.5. Найти нормировочный коэффициент  $N$  для волновой функции основного состояния атома водорода  $\Psi(r) = N e^{-r/r_B}$ .

Ответ:

$$N = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}}.$$

1.6. Найти вероятность того, что импульс электрона в основном состоянии атома водорода заключен в интервале  $(p, p+dp)$ , если известна волновая функция в координатном представлении (см. задачу 1.5).

Решение. Волновая функция в импульсном представлении может быть записана так:

$$\Psi(p) = \int \frac{e^{-ipr/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \Psi(r) d^3r = \frac{1}{\pi^2 (2\hbar r_B)^{3/2}} \int e^{-i\frac{pr}{\hbar} - \frac{r}{r_B}} d^3r.$$

Вычисление интеграла удобно выполнить в сферических координатах с полярной осью, направленной по вектору  $p$ :

$$\begin{aligned} \int e^{-i\frac{pr}{\hbar} - \frac{r}{r_B}} d^3r &= 2\pi \int_0^\infty r^2 dr \int_{-1}^1 e^{-i\frac{pr \cos \theta}{\hbar} - \frac{r}{r_B}} d \cos \theta = \\ &= \frac{2\pi\hbar}{ip} \int_0^\infty \left[ e^{-\left(\frac{1}{r_B} - i\frac{p}{\hbar}\right)r} - e^{-\left(\frac{1}{r_B} + i\frac{p}{\hbar}\right)r} \right] r dr = \frac{8\pi r_B^3 \hbar^5}{(\hbar^2 + r_B^2 p^2)^2}. \end{aligned}$$

Отсюда для плотности вероятности в импульсном представлении имеем:

$$\rho(p) = |\Psi(p)|^2 = \frac{8r_B^3 \hbar^5}{\pi^2 (\hbar^2 + r_B^2 p^2)^4}.$$

Умножая на объем шарового слоя в импульсном пространстве  $4\pi r^2 dp$ , получим искомую вероятность:

$$dw = \frac{32r_B^3 \hbar^5 p^2}{\pi (\hbar^2 + r_B^2 p^2)^4} dp.$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Давыдов. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
2. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. Фейнмановские лекции по физике, вып. 8 и 9. М., «Мир», 1966.
3. П. А. М. Дирак. Принципы квантовой механики. М., Физматгиз, 1960.

## ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ И УРАВНЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ



### § 7. УРАВНЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

До сих пор мы изучали свойства амплитуд вероятности, не останавливаясь на методике их вычисления в квантовой механике. Теперь перейдем к изложению математического аппарата, который позволит вычислять амплитуды вероятности для конкретных физических условий движения. Очевидно, что для нахождения амплитуд нужны какие-то уравнения, аналогичные уравнениям Ньютона в классической механике. Амплитуды вероятности могут быть выражены через векторы состояния. Поэтому все соотношения квантовой механики, в том числе и уравнения движения, могут быть записаны в векторной форме.

Любое действие над вектором  $|x\rangle$  можно записать в виде *оператора*

$$\hat{F}|x\rangle = |y\rangle. \quad (7.1)$$

Символ  $\hat{F}|x\rangle$  нужно понимать как определенное правило, по которому произвольному вектору  $|x\rangle$  сопоставляется некоторый вектор  $|y\rangle$ . Понятие оператора является обобщением понятия функции  $F(x) = y$ . Отличие оператора (7.1) от функции  $F(x)$  состоит в том, что вместо сопоставления точек на числовой оси  $x \rightarrow y$  мы сопоставляем векторы в гильбертовом пространстве  $|x\rangle \rightarrow |y\rangle$ .

Рассматривая соотношение типа (7.1), обычно говорят, что *оператор  $\hat{F}$  действует на вектор  $|x\rangle$ .* Тем самым символы  $\hat{F}$  и  $|x\rangle$  отделяют друг от друга, хотя подразумевают, что символ  $\hat{F}$  имеет смысл только как действие над одним из квантовомеханических векторов.

Любое действие над вектором в бра-пространстве можно записать следующим образом:

$$\langle y | = \langle x | \hat{F}^+. \quad (7.2)$$

Говорят, что  $\hat{F}^+$  — это *оператор, эрмитово сопряженный* оператору  $\hat{F}$ . Умножая (7.1) и (7.2) соответственно на  $\langle z |$  и  $|z\rangle$  и учитывая равенство  $\langle y | z \rangle = \langle z | y \rangle^*$ , получим эквивалентное определение сопряженного оператора:

$$\langle x | \hat{F}^+ | z \rangle = \langle z | \hat{F} | x \rangle^*. \quad (7.3)$$

Существование принципа суперпозиции для микропроцессов означает, что уравнения квантовой механики должны быть линейными. Значит, достаточно рассматривать только линейные операторы, которые удовлетворяют следующему условию:

$$\hat{F}(\langle A_1 \rangle a_1 + \langle A_2 \rangle a_2) = a_1 \hat{F} \langle A_1 \rangle + a_2 \hat{F} \langle A_2 \rangle. \quad (7.4)$$

Квантовомеханические операторы должны обладать также свойством самосопряженности

$$\langle x | \hat{F}^+ | y \rangle = \langle x | \hat{F} | y \rangle,$$

или кратко

$$\hat{F}^+ = \hat{F}, \quad (7.5)$$

необходимость которого будет обоснована ниже.

Самым простым оператором является *единичный оператор*  $\hat{1}$ , свойства которого очевидны:

$$\begin{aligned} \hat{1} | A \rangle &= | A \rangle, \\ \langle A | \hat{1} &= \langle A |. \end{aligned}$$

Именно такие свойства имеет величина (6.11), поэтому условие полноты базисных векторов можно переписать в операторной форме:

$$\sum_i | E_i \rangle \langle E_i | = \hat{1}. \quad (7.6)$$

Сумма  $\hat{F} + \hat{G}$  и произведение  $\hat{F}\hat{G}$  двух операторов  $\hat{F}$  и  $\hat{G}$  могут быть определены следующим образом:

$$(\hat{F} + \hat{G}) | x \rangle = \hat{F} | x \rangle + \hat{G} | x \rangle, \quad (7.7)$$

$$\hat{F}\hat{G} | x \rangle = \hat{F}(\hat{G} | x \rangle). \quad (7.8)$$

Действие оператора  $\hat{F} + \hat{G}$  на вектор состояния сводится к сумме двух действий, а действие оператора  $\hat{F}\hat{G}$  — к последовательному применению сначала оператора  $\hat{G}$ , а затем  $\hat{F}$ . В общем случае произведение операторов зависит от порядка сомножителей, как говорят, операторы не коммутируют друг с другом. Разность

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} \equiv [\hat{F}, \hat{G}]_-, \quad (7.9)$$

для которой мы ввели сокращенное обозначение, называют *коммутатором операторов*  $\hat{F}$  и  $\hat{G}$ . Если коммутатор (7.9) равен нулю, то произведение двух операторов не зависит от порядка сомножителей — операторы  $\hat{F}$  и  $\hat{G}$  коммутируют друг с другом. Произведение коммутирующих самосопряженных операторов является, в свою очередь, некоторым самосопряженным

оператором, что вытекает из следующего правила эрмитового сопряжения (см. задачу 2.10):

$$(\hat{F}\hat{G})^+ = \hat{G}^+\hat{F}^+ = \hat{G}\hat{F}. \quad (7.10)$$

Действие оператора  $\hat{F}$  на вектор состояния иногда эквивалентно умножению на число:

$$\hat{F}|n\rangle = |n\rangle F_n. \quad (7.11)$$

Вектор  $|n\rangle$ , удовлетворяющий соотношению (7.11), называют *собственным вектором оператора  $\hat{F}$* , а число  $F_n$  — *собственным значением оператора*. Заданный оператор имеет обычно много собственных векторов, поэтому мы будем считать, что  $n$  — это некоторый индекс, отличающий один собственный вектор от другого. Каждому собственному вектору соответствует определенное собственное значение, но некоторым собственным значениям может соответствовать по несколько различных собственных векторов. Такие собственные значения называют *вырожденными*. Число собственных векторов, соответствующих данному собственному значению, называют *кратностью вырождения* этого собственного значения.

Все собственные векторы оператора  $\hat{F}$  можно найти, рассматривая соотношение (7.11) как уравнение для  $|n\rangle$  и решая это уравнение. Оказывается, что оно имеет решение только при определенных значениях  $F_n$ . Условие разрешимости уравнения позволяет одновременно найти собственные значения оператора. Свойства собственных векторов и собственных значений определяются следующей теоремой (доказательство см. в задаче 2.1):

**Собственные значения самосопряженного оператора действительны, а собственные векторы, соответствующие различным собственным значениям, ортогональны друг другу.**

Собственные векторы, соответствующие вырожденному собственному значению, вообще говоря, не ортогональны. Однако их можно заменить другими векторами (линейными комбинациями прежних), которые будут также собственными векторами оператора  $\hat{F}$  и одновременно будут взаимно ортогональными.

Указанные выше свойства собственных векторов позволяют использовать их в качестве базисных векторов при квантовомеханическом описании микрообъектов. Взаимосвязь между индексом собственного вектора  $|n\rangle$  и введенным в § 1 индексом состояния устанавливается с помощью следующего поступатата:

**Каждой физической величине  $F$  ставится в соответствие некоторый квантовомеханический оператор  $\hat{F}$  так, что его собственный вектор  $|n\rangle$  описывает состояние микрообъекта, в котором физическая величина имеет определенное значение  $F = F_n$ , равное собственному значению оператора  $\hat{F}$ .**

Состояние микрообъекта задается в квантовой механике некоторым полным набором  $A$ , куда входит обычно несколько физических величин  $F, G, \dots$ . Значит, вектор этого состояния  $|n\rangle$  должен быть собственным вектором сразу нескольких операторов  $\hat{F}, \hat{G}, \dots$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{F}|n\rangle = |n\rangle F_n, \\ \hat{G}|n\rangle = |n\rangle G_n, \\ \dots \end{array} \right. \quad (7.12)$$

Рассматривая соотношения (7.12) как систему уравнений, можно найти вектор состояния, в котором все переменные  $A = \{F, G, \dots\}$  имеют определенные значения

$$A_n = \{F_n, G_n, \dots\}.$$

Индекс  $n$  отличает одно конкретное значение переменных  $A$  от другого. Поэтому можно отождествить его с введенным в § 1 индексом базисного состояния, полагая

$$|n\rangle \equiv |A_n\rangle \equiv |F_n, G_n, \dots\rangle.$$

Собственные значения квантовомеханических операторов имеют таким образом важный физический смысл: они указывают возможные результаты измерений физических величин, т. е. задают спектр физических переменных. Теперь становится очевидной необходимость рассмотрения самосопряженных операторов, так как результаты любых измерений должны быть выражены в действительных числах<sup>1</sup>. Требование, чтобы собственные значения квантовомеханических операторов были действительными числами, сводится к условию самосопряженности (7.5).

Рассмотренные выше соотношения для векторов нетрудно переписать в виде соотношений для амплитуд вероятности, образуя подходящие скалярные произведения и используя условие полноты (7.6). Так, умножая слева соотношение (7.11) на некоторый базисный вектор  $\langle E_i |$  и вставляя между символами  $\hat{F}$  и  $|n\rangle$  условие полноты, получим основное уравнение квантовой механики в матричной записи:

$$\sum_k \langle E_i | \hat{F} | E_k \rangle \langle E_k | n \rangle = \langle E_i | n \rangle F_n. \quad (7.13)$$

Совокупность величин

$$\langle E_i | \hat{F} | E_k \rangle \equiv F_{ik}, \quad (7.14)$$

полностью характеризующую оператор  $\hat{F}$ , называют *матрицей*

<sup>1</sup> Отметим, что в квантовой теории вводятся также несамосопряженные операторы, но они отличаются по своему смыслу от рассматриваемых здесь операторов физических величин.

оператора  $\hat{F}$  в  $E$ -представлении. Она состоит из матричных элементов, для которых справедливо следующее условие самосопряженности:

$$F_{ik} = F_{ki}^*. \quad (7.15)$$

Матрицы операторов  $\hat{F} + \hat{G}$  и  $\hat{F}\hat{G}$  имеют следующий вид:

$$\langle E_i | \hat{F} + \hat{G} | E_k \rangle = F_{ik} + G_{ik}, \quad (7.16)$$

$$\langle E_i | \hat{F}\hat{G} | E_k \rangle = \sum_l F_{il} G_{lk}. \quad (7.17)$$

Заметим, что среднее значение физической величины  $F$  в произвольном состоянии  $A$  можно записать в виде матричного элемента:

$$\bar{F} = \langle A | \hat{F} | A \rangle. \quad (7.18)$$

Формула (7.18) получается в результате следующих очевидных преобразований:

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \sum_i F_i w_A(F_i) = \sum_i F_i \langle F_i | A \rangle \langle A | F_i \rangle = \langle A | \left\{ \sum_i F_i | F_i \rangle \langle F_i | \right\} | A \rangle = \\ &= \langle A | \left\{ \sum_i \hat{F} | F_i \rangle \langle F_i | \right\} | A \rangle = \langle A | \hat{F} \hat{1} | A \rangle = \langle A | \hat{F} | A \rangle. \end{aligned}$$

Мы изложили, наконец, общую математическую схему для определения базисных состояний и вычисления спектра физических переменных. Остается ответить еще на один вопрос — какие переменные могут быть включены в полный набор  $A$ . Ответ на этот вопрос можно получить, анализируя свойства системы уравнений (7.12). Оказывается, что при неудачном выборе переменных  $F, G, \dots$  система уравнений (7.12) не имеет решения. Другими словами, какие угодно, произвольно заданные переменные не могут быть выбраны одновременно в качестве характеристик состояния микрообъекта.

Правило составления полного набора физических переменных определяется следующей теоремой (доказательство см. в задаче 2.2):

Две величины  $F$  и  $G$  могут быть одновременно измеримы тогда и только тогда, когда операторы этих величин  $\hat{F}$  и  $\hat{G}$  коммутируют.

Отсюда следует, что для однозначного описания состояния необходимо задать максимальное количество физических переменных, операторы которых попарно коммутируют. Возможность существования несовместимых физических переменных, которые одновременно не имеют определенных значений ни в одном из состояний микрообъекта, отражает специфические объективные закономерности атомных явлений, т. е. свойства микрообъекта и его взаимодействий с другими материальными объектами. Эта возможность математически выражается в существовании

некоммутирующих квантовомеханических операторов. Несовместимые физические переменные могут входить только в разные полные наборы, характеризующие разные состояния микрообъекта.

## § 8. ОПЕРАТОРЫ ВАЖНЕЙШИХ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН В КООРДИНАТНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

Изложенный в § 6—7 векторный формализм очень удобен для общетеоретических исследований, но для проведения конкретных вычислений необходимо выбрать определенное представление — например, координатное — и задать явный вид матричных элементов важнейших физических величин.

Найдем матрицу оператора  $\hat{x}$ , который соответствует координате микрочастицы. Это можно сделать, сравнивая общее выражение для среднего значения

$$\bar{x} = \int \underline{x} \langle \mathbf{r} | A \rangle \langle \mathbf{r} | A \rangle^* d^3r \quad (8.1)$$

с матричным элементом

$$\langle A | \hat{x} | A \rangle = \int \langle A | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{x} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | A \rangle d^3r d^3r'. \quad (8.2)$$

Правая часть соотношения (8.2) отличается от правой части (8.1) подчеркнутыми множителями и дополнительным интегрированием по координатам. Выполнение равенства (7.18) можно обеспечить, полагая

$$\langle \mathbf{r} | \hat{x} | \mathbf{r}' \rangle = x \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Аналогичный вид имеют матричные элементы  $y$ - и  $z$ -компонент пространственной переменной, поэтому для матрицы оператора радиус-вектора получаем окончательно следующее выражение:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r}' \rangle = \mathbf{r} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (8.3)$$

Матрицу (8.3) можно использовать в соотношениях типа (7.13), где обязательно имеется суммирование по индексу представления. Из-за наличия  $\delta$ -функции интегрирование по координатам фактически отсутствует и матричное умножение сводится к простому умножению на вектор  $\mathbf{r}$ . Действие оператора  $\hat{\mathbf{r}}$  на произвольный вектор  $|A\rangle$  можно записать в координатном представлении следующим образом:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | A \rangle = \int \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | A \rangle d^3r' = \mathbf{r} \langle \mathbf{r} | A \rangle.$$

Множитель  $\mathbf{r}$  перед амплитудой  $\langle \mathbf{r} | A \rangle$  в правой части этого равенства можно интерпретировать как простейший *алгебраический оператор*, действующий на волновую функцию в координатном представлении.

Оказывается, что действие многих других квантовомеханических операторов можно записать в координатном представлении с помощью алгебраических операторов следующим образом:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{F} | A \rangle = \hat{F} \langle \mathbf{r} | A \rangle. \quad (8.4)$$

Символ  $\hat{F}$  в левой части равенства (8.4) обозначает квантовомеханический оператор, а в правой части — алгебраический оператор. Во избежание недоразумений лучше всего было бы употреблять разные буквы для обозначения алгебраических и квантовомеханических операторов. Но этого обычно не делают, так как из контекста ясно, что имеется в виду. Нужно помнить только, что алгебраический оператор действует на стоящие после него функции координат вида  $\Psi_A(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | A \rangle$ , в то время как квантовомеханический оператор действует на стоящий перед ним вектор  $|A\rangle$  или стоящий перед ним вектор  $\langle A|$ .

Формализм алгебраических операторов удобен для практических вычислений, так как основное соотношение квантовой механики (7.11) записывается в виде алгебраического уравнения для функций координат:

$$\hat{F} \Psi_n(\mathbf{r}) = F_n \Psi_n(\mathbf{r}). \quad (8.5)$$

Решением уравнения (8.5) являются *собственные функции*  $\Psi_n(\mathbf{r})$ . Свойства ортогональности и полноты в этом случае имеют следующий вид:

$$\int \Psi_n^*(\mathbf{r}) \Psi_m(\mathbf{r}) dV = \delta_{nm}, \quad (8.6)$$

$$\sum_n \Psi_n(\mathbf{r}) \Psi_n^*(\mathbf{r}') = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (8.7)$$

Уравнения для собственных функций в координатном представлении мы будем использовать в дальнейшем при рассмотрении всех конкретных задач квантовой механики. Но прежде чем перейти к решению конкретных задач, необходимо найти еще несколько важных алгебраических операторов.

Оператор импульса  $\hat{\mathbf{p}}$  можно построить с помощью уравнения (7.13) для вектора состояния  $|\mathbf{p}_0\rangle$ , описывающего движение с постоянным импульсом  $\mathbf{p}_0$ :

$$\int \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{p}_0 \rangle d^3 r' = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}_0 \rangle \mathbf{p}_0.$$

Заметим, что действие оператора импульса на собственную функцию

$$\langle \mathbf{r}' | \mathbf{p}_0 \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}_0 \mathbf{r}' / \hbar}$$

эквивалентно умножению на собственное значение  $p_0$ . Таким свойством обладают матрица<sup>1</sup>

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle = i\hbar \nabla \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (8.8)$$

и множитель

$$-i\hbar \nabla, \quad (8.9)$$

где  $\nabla = \left\{ \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right\}$  — оператор дифференцирования по координатам. Значит, множитель (8.9) можно интерпретировать как алгебраический оператор  $\hat{\mathbf{p}}$ , соответствующий физической величине  $\mathbf{p}$ .

Зная явный вид операторов  $\hat{x}$  и  $\hat{p}_x$ , нетрудно вычислить их коммутатор:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]_- = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x \right) = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial x} - 1 - x \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar. \quad (8.10)$$

Операторы не коммутируют из-за того, что операция дифференцирования должна быть произведена поочередно над любым множителем, стоящим после символа  $\frac{\partial}{\partial x}$ . Но в одном из слагаемых коммутатора (8.10) после символа  $\frac{\partial}{\partial x}$  имеется множитель  $x$  и подразумевается наличие волновой функции  $\Psi(x)$ . Некоммутативность операторов  $\hat{x}$  и  $\hat{p}_x$  объясняет, почему в квантовой механике нельзя одновременно измерить координату и импульс микрочастицы.

Координаты  $y$  и  $z$  могут быть вынесены за знак частной производной  $\frac{\partial}{\partial x}$ . Поэтому любые разноименные проекции операторов координаты и импульса коммутируют, например,

$$[\hat{x}, \hat{p}_y]_- = 0. \quad (8.11)$$

Результат (8.11) показывает, что утверждение о невозможности одновременно измерить координату и импульс требует уточнения: несовместимыми являются только одноименные проекции координаты и импульса, но разноименные проекции координаты и импульса могут входить в один полный набор физических переменных (см. задача 1.1).

Учитывая, что разные проекции одного и того же вектора ( $\hat{\mathbf{r}}$  или  $\hat{\mathbf{p}}$ ) коммутируют между собой, можно записать оконч-

<sup>1</sup> В выражение (8.8) входит производная от  $\delta$ -функции, правила действия с которой изложены в приложении A.

тельно все коммутаторы операторов координат и импульса в следующем виде:

$$[\hat{r}_i, \hat{r}_k]_- = 0, \quad (8.12)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_k]_- = 0, \quad (8.13)$$

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_k]_- = i\hbar\delta_{ik}; \quad i, k = 1, 2, 3. \quad (8.14)$$

Равенства (8.12)–(8.14) называют обычно *перестановочными соотношениями* для операторов

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{r}} &= \{\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3\} \equiv \{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}\}, \\ \hat{\mathbf{p}} &= \{\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{p}_3\} \equiv \{\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z\}.\end{aligned}$$

Векторы  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$  являются основными величинами в классической механике, так как через них можно выразить все другие переменные, используемые для описания движения точечной частицы. Чтобы удовлетворить принципу соответствия, необходимо сохранить функциональные связи между различными переменными в квантовой механике. Проще всего это можно сделать, сопоставляя любой функции  $F(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  оператор  $F(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$  и вводя следующее правило перехода от физической величины  $F$  к алгебраическому оператору  $\hat{F}$ :

$$F = F(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rightarrow \hat{F} = F(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla). \quad (8.15)$$

Иногда правило (8.15) приводит к несамосопряженному оператору. В этом случае должны быть использованы дополнительные соображения для построения соответствующего оператора.

Важнейшей функцией координат и импульсов является полная энергия частицы

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (8.16)$$

состоящая из кинетической энергии  $\mathbf{p}^2/2m$  и потенциальной энергии  $U(\mathbf{r})$ . Ее называют *функцией Гамильтона* или более кратко *гамильтонианом*. Воспользовавшись правилом (8.15), получаем для соответствующего алгебраического оператора:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (8.17)$$

где

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

— *оператор Лапласа (лапласиан)*.

Аналогично можно построить оператор орбитального момента импульса частицы:

$$\hat{\mathbf{L}} = [\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar [\mathbf{r} \times \nabla]. \quad (8.18)$$

Проекции вектора (8.18) удовлетворяют следующим перестановочным соотношениям:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y]_- &= i\hbar \hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z]_- &= i\hbar \hat{L}_x, \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x]_- &= i\hbar \hat{L}_y. \end{aligned} \quad (8.19)$$

Заметим, что три соотношения (8.19) могут быть получены одно из другого циклической перестановкой индексов  $x, y, z$ .

Некоммутативность разных проекций вектора (8.18) объясняет, почему в квантовой механике для описания момента импульса задают только одну проекцию  $L_z$ . Однозначное описание момента импульса осуществляется дополнительным указанием переменной

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \quad (8.20)$$

которая коммутирует с проекцией  $\hat{L}_z$ . Коммутатор

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z]_- = 0 \quad (8.21)$$

и перестановочные соотношения (8.19) нетрудно вычислить аналогично тому, как это было показано при вычислении коммутатора  $[\hat{x}, \hat{p}_x]_-$ , используя явный вид проекций вектора (8.18).

Таблица 2

Физическая величина		Оператор
Координата	$\mathbf{r}$ $x, y, z$	$\mathbf{r}$ $x, y, z$
Импульс	$\mathbf{p}$ $p_x, p_y, p_z$	$-\imath\hbar\nabla$ $-\imath\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -\imath\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -\imath\hbar\frac{\partial}{\partial z}$
Орбитальный момент импульса (угловой момент)	$\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ $L_x = y p_z - z p_y$ $L_y = z p_x - x p_z$ $L_z = x p_y - y p_x$	$\hat{\mathbf{L}} = -\imath\hbar [\mathbf{r} \times \nabla]$ $\hat{L}_x = -\imath\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$ $\hat{L}_y = -\imath\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$ $\hat{L}_z = -\imath\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
Полная энергия	$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r})$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r})$

В квантовой механике приходится иметь дело с физическими величинами, которые не имеют классического аналога и не выражаются через координаты и импульсы. Очевидно, что для построения операторов подобных величин нельзя использовать правило (8.15). В следующем параграфе мы рассмотрим пример физической переменной этого типа — спиновый момент.

Основные операторы в координатном представлении приведены в таблице 2.

### § 9. ОПЕРАТОР СПИНОВОГО МОМЕНТА

Для построения явного вида оператора спина  $\hat{S}$  необходимо использовать какие-то общие свойства момента импульса, которые достаточно полно характеризуют его математические свойства и заменяют тем самым формулу (8.18). Обратим внимание на то, что спиновый и орбитальный моменты должны равноправно входить в закон сохранения полного момента импульса  $\mathbf{J}$ . Но ведь именно законы сохранения выделяют важнейшие переменные  $E$ ,  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{J}$  среди всех других физических величин. Существование сохраняющихся переменных является следствием особых свойств времени и пространства, так как оно вытекает из инвариантности физических законов относительно сдвигов времени  $t \rightarrow t + \Delta t$  и пространства  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}$  и относительно вращения системы координат (это утверждение известно под названием *теоремы Нетер*). Значит, наиболее общие свойства момента импульса должны быть обусловлены свойствами пространственных вращений, которые ответственны за само существование этой физической величины.

Произвольное вращение в пространстве можно разложить на три независимых поворота вокруг координатных осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Важнейшим свойством поворотов является их некоммутативность — можно убедиться, что поворот сначала на угол  $\theta_x$  вокруг оси  $x$ , а потом на угол  $\theta_y$  вокруг оси  $y$  приведет к другому результату по сравнению с тем, что получится при повороте сначала на угол  $\theta_y$  вокруг оси  $y$ , а потом на угол  $\theta_x$  вокруг оси  $x$ . Правила умножения поворотов полностью характеризуют свойства пространства.

Нетрудно установить прямую математическую связь между пространственными вращениями и оператором момента импульса. Рассмотрим для этого изменение радиус-вектора и волновой функции  $\Psi(\mathbf{r})$  при повороте на небольшой угол  $\Delta\theta = \{\Delta\theta_x, \Delta\theta_y, \Delta\theta_z\}$ , учитывая лишь члены первого порядка малости по  $\Delta\theta$ :

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} - [\Delta\theta \times \mathbf{r}], \quad (9.1)$$

$$\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi(\mathbf{r} - [\Delta\theta \times \mathbf{r}]) = \Psi(\mathbf{r}) - ([\Delta\theta \times \mathbf{r}] \nabla) \Psi(\mathbf{r}) = \\ = \{1 - (\Delta\theta [\mathbf{r} \times \nabla])\} \Psi(\mathbf{r}) \equiv \{1 + (\Delta\theta \mathbf{G})\} \Psi(\mathbf{r}). \quad (9.2)$$

Изменение волновой функции записано в (9.2) с помощью *оператора бесконечно малого поворота (генератора)*

$$\mathbf{G} = -[\mathbf{r} \times \nabla]. \quad (9.3)$$

Некоммутативность пространственных поворотов выражается в некоммутативности проекций генератора (9.3). Но с точностью до постоянного множителя генератор  $\mathbf{G}$  совпадает с оператором орбитального момента импульса:

$$\hat{\mathbf{L}} = i\hbar \mathbf{G}. \quad (9.4)$$

Поэтому перестановочные соотношения (8.19) должны столь же полно характеризовать свойства момента импульса, как правила умножения поворотов характеризуют свойства пространства.

Для частицы со спином поворот будет затрагивать также спиновый индекс  $\sigma$  волновой функции  $\Psi(\mathbf{r}, \sigma)$ , что можно записать с помощью некоторой дополнительной матрицы бесконечно малого поворота  $\langle \sigma | \mathbf{G} | \sigma' \rangle$ :

$$\Psi(\mathbf{r}, \sigma) \rightarrow \Psi'(\mathbf{r}, \sigma) = \left\{ \begin{array}{l} \hat{1} + \sum_{\sigma'} (\Delta\theta [\mathbf{G} \delta_{\sigma\sigma'} + \\ + \langle \sigma | \mathbf{G} | \sigma' \rangle]) \end{array} \right\} \Psi(\mathbf{r}, \sigma'). \quad (9.5)$$

По аналогии с соотношением (9.4) этому дополнительному изменению волновой функции нужно сопоставить дополнительный момент импульса

$$\langle \sigma | \hat{\mathbf{S}} | \sigma' \rangle = i\hbar \langle \sigma | \mathbf{G} | \sigma' \rangle. \quad (9.6)$$

Величина (9.6) является матрицей оператора спина  $\hat{\mathbf{S}}$  в представлении  $S_z = \hbar\sigma$ . Оператор  $\hat{\mathbf{S}}$  естественно назвать *внутренним моментом импульса*, так как он обусловлен существованием дополнительной, внутренней переменной  $\sigma$ . Его математические свойства должны полностью определяться перестановочными соотношениями типа (8.19), которые фактически характеризуют свойства пространственных поворотов.

Итак, для построения оператора спина можно использовать перестановочные соотношения

$$\begin{aligned} \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x &= i\hbar \hat{S}_z, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (9.7)$$

рассматривая их в  $S_z$ -представлении как систему уравнений для трех матриц:

$$\langle \sigma' | \hat{S}_x | \sigma \rangle, \quad \langle \sigma' | \hat{S}_y | \sigma \rangle, \quad \langle \sigma' | \hat{S}_z | \sigma \rangle.$$

Не останавливаясь на общем случае произвольного спина  $s$ , получим спиновые матрицы для электрона ( $s = \frac{1}{2}$ ). Матрицу

$\langle \sigma' | \hat{S}_z | \sigma \rangle$  можно найти, решая системы уравнений (9.7), но учитывая, что  $|\sigma\rangle$  является собственным вектором оператора  $\hat{S}_z$ :

$$\hat{S}_z |\sigma\rangle = \begin{cases} |\sigma\rangle \cdot \frac{\hbar}{2} & \text{для } \sigma = \frac{1}{2}, \\ |\sigma\rangle \cdot \left(-\frac{\hbar}{2}\right) & \text{для } \sigma = -\frac{1}{2}. \end{cases} \quad (9.8)$$

Умножая (9.8) слева на вектор  $\langle \sigma' |$ , получим:

$$\langle \sigma' | \hat{S}_z | \sigma \rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9.9)$$

Заметим, что матрица оператора  $\hat{S}_z$  имеет *диагональный вид*. Это общее свойство любого оператора, когда в качестве базисных векторов берутся собственные векторы этого оператора. По этой причине можно сказать, что мы рассматриваем спиновый формализм в представлении, где оператор  $\hat{S}_z$  диагонален.

Учитывая условие самосопряженности (7.15), можно написать следующее общее выражение для двух других спиновых матриц:

$$\langle \sigma' | \hat{S}_x | \sigma \rangle = \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & c \end{pmatrix}, \quad \langle \sigma' | \hat{S}_y | \sigma \rangle = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta^* & \gamma \end{pmatrix}. \quad (9.10)$$

Подставляя (9.9) и (9.10) в (9.7), находим входящие в (9.10) шесть коэффициентов:

$$\begin{aligned} a &= c = \alpha = \gamma = 0, \\ b &= e^{i\delta}, \quad \beta = -ie^{i\delta}. \end{aligned}$$

Здесь  $\delta$  — произвольное действительное число (неопределенная фаза). Обычно полагают  $\delta = 0$ , что приводит окончательно к следующим спиновым матрицам:

$$\langle \sigma' | \hat{S}_x | \sigma \rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \langle \sigma' | \hat{S}_y | \sigma \rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (9.11)$$

Матрицы (9.9) и (9.11) без множителя  $\frac{\hbar}{2}$  называют *матрицами Паули*. Сумма квадратов спиновых матриц имеет диагональный вид:

$$\frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (9.12)$$

Согласно равенствам (7.16) и (7.17) величина (9.12) является матрицей квадрата спинового момента  $\hat{S}^2$ . Действие этой матрицы на базисные векторы (3.14) эквивалентно умножению на

$$\hbar^2 s(s+1) = \frac{3}{4} \hbar^2.$$

Это означает, что  $|\sigma\rangle$  является одновременно собственным вектором операторов  $\hat{S}_z$  и  $\hat{S}^2$  с собственными значениями  $\hbar\sigma$  и  $\hbar^2s(s+1)$ . Так непосредственным вычислением мы показали справедливость формулы (3.4) для случая  $s=\frac{1}{2}$ .

При построении оператора спина электрона были использованы лишь общие свойства пространственных поворотов, поэтому данный метод применим к случаю произвольного момента импульса  $\mathbf{J}$ . Исходя из перестановочных соотношений

$$\hat{J}_x\hat{J}_y - \hat{J}_y\hat{J}_x = i\hbar\hat{J}_z, \quad \dots \dots \dots, \quad (9.13)$$

можно получить не только явный вид  $(2j+1) \times (2j+1)$  матриц

$$\langle m' | \hat{J}_x | m \rangle, \quad \langle m' | \hat{J}_y | m \rangle, \quad \langle m' | \hat{J}_z | m \rangle, \quad (9.14)$$

но и общие формулы (3.1), (3.2) — см. приложение В. Универсальный спектр физических переменных

$$\mathbf{J}^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad J_z = \hbar m,$$

которые характеризуют момент импульса, обусловлен, таким образом, общими свойствами пространственных вращений. Обратим внимание на то, что момент импульса рассматривают в представлении, где одновременно диагональны два оператора  $\hat{J}^2$  и  $\hat{J}_z$  (операторы квадрата момента и его проекции на ось  $z$ ). Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, соответствующие базисные векторы записывают иногда в виде

$$|j, m\rangle \equiv |m\rangle,$$

т. е. выписывают явно два квантовых числа  $j$  и  $m$  в качестве индекса состояния.

## § 10. СЛОЖЕНИЕ МОМЕНТОВ ИМПУЛЬСА

Изменение волновой функции  $\Psi(\mathbf{r}, \sigma)$  при вращении записано в формуле (9.5) с помощью суммы двух генераторов, которым соответствует сумма орбитального и спинового моментов частицы (полный момент импульса)

$$\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{J}}. \quad (10.1)$$

Мы имеем дело здесь с частным случаем сложения двух моментов импульса, которые описывают состояние частицы.

Рассмотрим общий случай, когда состояние микрообъекта определяется двумя независимыми моментами  $\hat{\mathbf{J}}^{(1)}$  и  $\hat{\mathbf{J}}^{(2)}$ . Независимость двух моментов выражается математически в коммутативности проекций этих моментов:

$$[\hat{J}_i^{(1)}, \hat{J}_k^{(2)}]_- = 0; \quad i, k = 1, 2, 3. \quad (10.2)$$

В качестве полного набора физических переменных могут быть взяты квадраты моментов и их проекции:

$$\begin{cases} (\mathbf{J}^{(1)})^2 = \hbar^2 j_1 (j_1 + 1), & J_z^{(1)} = \hbar m_1, \\ (\mathbf{J}^{(2)})^2 = \hbar^2 j_2 (j_2 + 1), & J_z^{(2)} = \hbar m_2. \end{cases} \quad (10.3)$$

Состояние микрообъекта описывается векторами

$$|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle, \quad (10.4)$$

представляющими произведение собственных векторов каждого из моментов импульса. При заданных  $j_1$  и  $j_2$  имеется  $(2j_1+1)(2j_2+1)$  различных векторов (10.4), отличающихся значениями чисел  $m_1$  и  $m_2$ .

Легко убедиться, что векторы (10.4) являются также собственными векторами оператора

$$\hat{J}_z = \hat{J}_z^{(1)} + \hat{J}_z^{(2)}, \quad (10.5)$$

который является проекцией полного момента импульса микрообъекта:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}^{(1)} + \hat{\mathbf{J}}^{(2)}. \quad (10.6)$$

Собственные значения оператора (10.5) равны

$$J_z = \hbar m = \hbar (m_1 + m_2). \quad (10.7)$$

Оператор квадрата полного момента

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{J}}^{(1)})^2 + (\hat{\mathbf{J}}^{(2)})^2 + 2 (\hat{\mathbf{J}}^{(1)} \hat{\mathbf{J}}^{(2)}) \quad (10.8)$$

коммутирует с операторами  $(\hat{\mathbf{J}}^{(1)})^2$  и  $(\hat{\mathbf{J}}^{(2)})^2$ , поэтому квадрат полного момента может иметь определенное значение одновременно с квадратами каждого момента  $(\mathbf{J}^{(1)})^2$  и  $(\mathbf{J}^{(2)})^2$ . Однако векторы (10.4) не являются собственными векторами оператора (10.8), так как отличны от нуля недиагональные матричные элементы третьего слагаемого в (10.8). Собственные векторы оператора (10.8) можно образовать из некоторых линейных комбинаций векторов (10.4), причем в силу линейности оператора (10.5) они будут одновременно и его собственными функциями. Таким образом, наряду с полным набором (10.3) для описания состояния можно использовать полный набор следующих величин:

$$\begin{cases} (\mathbf{J}^{(1)})^2 = \hbar^2 j_1 (j_1 + 1), & (\mathbf{J}^{(2)})^2 = \hbar^2 j_2 (j_2 + 1), \\ \mathbf{J}^2 = \hbar^2 j (j + 1), & J_z = \hbar m. \end{cases} \quad (10.9)$$

Соответствующие векторы состояния являются линейными комбинациями векторов (10.4) вида

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m\rangle, \quad (10.10)$$

где коэффициенты  $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle$ , определяющие вклад различных векторов (10.4) в (10.10), называют *коэффициентами Клебша—Гордана*. Эти коэффициенты определены для целых и полуцелых значений квантовых чисел  $j_1, j_2, j$ , причем фазовые множители у векторов (10.10) выбирают так, чтобы коэффициенты были действительными числами. Из (10.10) следует, что коэффициенты Клебша—Гордана являются матрицами преобразования от представления, в котором заданы проекции двух моментов, к представлению, в котором заданы полный момент и его проекция.

Как это видно из равенства (10.7), коэффициенты Клебша—Гордана отличны от нуля только при

$$m = m_1 + m_2. \quad (10.11)$$

Поэтому суммирование в (10.10) производится фактически по одному независимому квантовому числу, например  $m_1$ . Возможные значения числа  $j$  для заданных  $j_1$  и  $j_2$  можно определить, исследуя возможные значения числа  $m$ . Из (10.11) следует, что максимальное значение  $m = j_1 + j_2$ . Оно осуществляется в единственном состоянии, которому соответствуют квантовое число  $j = j_1 + j_2$  и вектор состояния

$$|j_1, j_1\rangle |j_2, j_2\rangle.$$

Следующее значение  $m = j_1 + j_2 - 1$  соответствует линейным комбинациям двух векторов типа (10.4)

$$\begin{aligned} & |j_1, j_1 - 1\rangle |j_2, j_2\rangle, \\ & |j_1, j_1\rangle |j_2, j_2 - 1\rangle. \end{aligned}$$

Одна линейная комбинация описывает состояние с  $j = j_1 + j_2$ , а другая—с  $j = j_1 + j_2 - 1$ . Значению  $m = j_1 + j_2 - 2$  соответствуют три линейные комбинации из векторов

$$\begin{aligned} & |j_1, j_1 - 2\rangle |j_2, j_2\rangle, \\ & |j_1, j_1 - 1\rangle |j_2, j_2 - 1\rangle, \\ & |j_1, j_1\rangle |j_2, j_2 - 2\rangle \end{aligned}$$

с тремя значениями квантового числа  $j$ :

$$j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \quad j_1 + j_2 - 2.$$

Продолжая этот процесс, мы убедимся, что каждый раз при уменьшении числа  $m$  на единицу появляется новое значение  $j$  до тех пор, пока мы не дойдем до значений, при которых  $m_1 = -j_1$  или  $m_2 = -j_2$ . Это показывает, что минимальным является значение  $j = |j_1 - j_2|$ .

Таким образом, при заданных  $j_1$  и  $j_2$  квантовое число  $j$  может принимать ряд значений:

$$j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|, \quad (10.12)$$

в котором соседние значения отличаются друг от друга на единицу. Эти значения удовлетворяют неравенству:

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2. \quad (10.13)$$

Каждому значению  $j$  соответствует  $2j + 1$  значений числа  $m$

$$j, j-1, \dots, -j, \quad (10.14)$$

поэтому полное число базисных функций вида (10.10) равно:

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1), \quad (10.15)$$

т. е. совпадает с числом базисных функций вида (10.4). Этот результат совершенно очевиден, так как системы векторов вида (10.10) и (10.4) образуют два эквивалентных базиса в гильбертовом пространстве рассматриваемого микрообъекта.

Отличие квантовомеханического правила сложения моментов от классического состоит, во-первых, в дискретном характере сложения: сумма двух моментов может принимать лишь отдельные дискретные значения из множества тех значений, которые разрешены законами классической физики. Во-вторых, как мы уже отметили в § 3, момент импульса нельзя рассматривать как вектор в пространстве, поэтому сложение моментов не имеет смысла иллюстрировать с помощью «наглядных» векторных диаграмм.

Численные значения коэффициентов Клебша—Гордана и их общие свойства указаны в специальных руководствах. Мы выпишем здесь лишь два важнейших частных случая формулы (10.10):

1.  $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$  (см. задачу 2.11):

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 1 \right\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 0 \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right\}, \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, -1 \right\rangle &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, 0 \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (10.16)$$

2.  $j_1 = \frac{1}{2}$ ,  $j_2 = 1$ :

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{1}{2}, 1; \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle |1, \pm 1\rangle, \\
 \left| \frac{1}{2}, 1; \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle |1, 0\rangle + \\
 &\quad + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2} \right\rangle |1, \pm 1\rangle, \\
 \left| \frac{1}{2}, 1; \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle |1, 0\rangle - \\
 &\quad - \sqrt{\frac{2}{3}} \left| \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2} \right\rangle |1, \pm 1\rangle.
 \end{aligned} \tag{10.17}$$

Обратим внимание на то, что сумма квадратов коэффициентов Клебша—Гордана равна единице. Это является следствием нормировки базисных векторов (10.4) и (10.10) на единицу. Вектор состояния, соответствующий квантовым числам  $j = 1$ ,  $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$ , составлен симметрично из векторов каждого момента. Отмеченная симметрия является общим свойством вектора состояния с максимальным полным моментом в случае

$$j_1 = j_2, \quad j = 2j_1.$$

## § 11. ЗАВИСИМОСТЬ СОСТОЯНИЙ ОТ ВРЕМЕНИ

В § 1 мы уже отметили, что амплитуды вероятности зависят от времени  $t$  как от параметра. Очевидно, что векторы состояния также должны зависеть от времени и в различные моменты времени определяться в общем случае различными индексами состояния. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, будем теперь явно выписывать время как аргумент вектора состояния и, наоборот, опускать символ полного набора физических переменных, которые использовали ранее для указания состояния в некоторый фиксированный момент времени.

Посмотрим, как изменяется вектор состояния  $|t\rangle$  в зависимости от времени. Небольшое изменение вектора состояния за время  $\Delta t \rightarrow 0$  можно записать в виде

$$|t + \Delta t\rangle - |t\rangle = \Delta t \cdot \frac{\partial}{\partial t} |t\rangle \equiv \Delta t \cdot G_t |t\rangle \tag{11.1}$$

с помощью генератора (оператора бесконечно малого сдвига времени)

$$G_t = \frac{\partial}{\partial t}. \tag{11.2}$$

Генератору (11.2) соответствует оператор некоторой физической величины, которая должна сохраняться, если физические условия

инвариантны относительно сдвига времени  $t \rightarrow t + \Delta t$ . Согласно теореме Нетер такой физической величиной является полная энергия  $E$ . Оператор полной энергии — это гамильтониан  $\hat{H}$  рассматриваемого микрообъекта. Он связан с генератором (11.2) соотношением типа (9.4):

$$\hat{H} = i\hbar G_t. \quad (11.3)$$

Равенство (11.3) нужно понимать как эквивалентность действия двух операторов  $\hat{H}$  и  $i\hbar G_t$  на вектор состояния:

$$\hat{H} |t\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |t\rangle. \quad (11.4)$$

Соотношение (11.4) является дифференциальным уравнением первого порядка по времени и позволяет определить вектор состояния в любой момент времени  $t \geq t_0$ , если он известен в некоторый начальный момент времени  $t_0$ . Следовательно, соотношение (11.4) выражает математически *принцип причинности* и является *динамическим уравнением движения квантовой механики*. Переходя к представлению переменных  $B$ , мы получим аналогичное уравнение для волновой функции  $\Psi(B, t) \equiv \langle B | t \rangle$ :

$$\hat{H} \Psi(B, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(B, t). \quad (11.5)$$

Уравнение движения квантовой механики было открыто в 1926 году Э. Шредингером, поэтому его называют *уравнением Шредингера*.

Из уравнения Шредингера следует равенство

$$\frac{d}{dt} \sum_B |\Psi(B, t)|^2 = 0, \quad (11.6)$$

указывающее на сохранение нормировки волновой функции с течением времени. Его нетрудно получить, умножая слева (11.5) на функцию  $\Psi^*(B, t)$  и вычитая комплексно сопряженное к (11.5) уравнение, умноженное предварительно на функцию  $\Psi(B, t)$ :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \Psi = \Psi^* \hat{H} \Psi - \Psi \hat{H}^* \Psi^*. \quad (11.7)$$

Суммируя это соотношение по всем значениям переменных  $B$  и учитывая самосопряженность оператора Гамильтона  $\hat{H}$ , получаем (11.6).

Если в соотношение (11.7) подставить явное выражение оператора Гамильтона (8.17) для движения частицы в потенциальном поле, то приходим к уравнению непрерывности:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (11.8)$$

где  $\rho = |\Psi|^2$  — плотность вероятности (1.8), а вектор

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \quad (11.9)$$

является вектором *плотности потока вероятности* в координатном представлении<sup>1</sup>. Вектор (11.9) позволяет вычислять поток частиц через любую поверхность в пространстве.

Простейшим и вместе с тем самым важным случаем движения является такое состояние движения, когда вся зависимость от времени содержится в множителе

$$e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (11.10)$$

т. е. когда вектор состояния и волновая функция имеют вид:

$$|t\rangle = |n\rangle e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (11.11)$$

$$\Psi(B, t) = \Psi_n(B) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (11.12)$$

Зависящий от времени множитель изменяет только фазу волновой функции, а вероятность любого измерения вообще не зависит от времени. Из-за этого свойства подобные состояния называют *стационарными*. Стационарное состояние с наименьшим значением энергии  $E_n = E_0$  называют *основным* или *нормальным состоянием* микрообъекта.

Подставляя (11.11) в (11.4) и (11.12) в (11.5), мы получим соотношения

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad (11.13)$$

$$\hat{H} \Psi_n(B) = E_n \Psi_n(B), \quad (11.14)$$

которые имеют вид уравнений (7.11) и (8.5) для собственного вектора и собственной функции оператора Гамильтона  $\hat{H}$ . Это означает, что в стационарном состоянии энергия  $E$  имеет определенное значение  $E = E_n$  и является одной из физических переменных, с помощью которых мы задаем конкретное состояние движения:

$$|n\rangle \equiv |E_n, \dots\rangle. \quad (11.15)$$

Существенно, что все эти переменные являются интегралами движения. Другими словами, стационарное состояние в любой момент времени характеризуется некоторым определенным полным набором сохраняющихся физических величин, операторы которых коммутируют с гамильтонианом. Учитывая это, мы ввели для не зависящего от времени множителя (11.15) в выражении (11.11) такое же обозначение, какое использовали в § 7 для вектора состояния в фиксированный момент времени. Можно

<sup>1</sup> Для свободного движения, описываемого волновой функцией (2.3),  $\mathbf{j} = \rho \mathbf{p}/m = \rho \mathbf{v}$ .

считать, таким образом, что в § 1—10 мы имели дело с векторами и амплитудами в фиксированный момент времени, либо с не зависящими от времени векторами и амплитудами стационарных состояний.

Уравнения (11.13) и (11.14) называют *уравнениями Шредингера, не зависящими от времени*, или *стационарными уравнениями Шредингера*. Очевидно, что они имеют решение только тогда, когда гамильтониан не зависит явно от времени, т. е.

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{H} = 0. \quad (11.16)$$

Равенство (11.16) выполняется, если физические условия движения не меняются со временем<sup>1</sup>. Этот случай реализуется, например, для движения частицы в потенциальном поле  $U(\mathbf{r})$ , когда уравнение (11.14) имеет в координатном представлении следующий вид:

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right\} \Psi_n(\mathbf{r}, \sigma) = E_n \Psi_n(\mathbf{r}, \sigma), \quad (11.17)$$

или

$$\left\{ \Delta + \frac{2m}{\hbar^2} [E_n - U(\mathbf{r})] \right\} \Psi_n(\mathbf{r}, \sigma) = 0.$$

Если гамильтониан зависит явно от времени, то у рассматриваемого микрообъекта не существует стационарных состояний движения. Но даже для случая (11.16) вектор (11.11) и функция (11.12) являются лишь частными решениями уравнений (11.4) и (11.5). Общее решение уравнения Шредингера можно записать в виде суперпозиции стационарных состояний

$$|t\rangle = \sum_n |n\rangle e^{-iE_n t/\hbar} c_n. \quad (11.18)$$

При  $t=0$  соотношение (11.18) имеет вид равенства (6.4), т. е. осуществляет разложение вектора  $|t=0\rangle$  по базисным векторам  $|n\rangle$ . Коэффициент разложения

$$c_n \equiv \langle n | t=0 \rangle \quad (11.19)$$

имеет смысл амплитуды вероятности обнаружить микрообъект в состоянии с энергией  $E = E_n$ . Описание общего состояния движения с помощью совокупности коэффициентов (11.19) называют *картиной Гейзенberга* или *представлением изменения состояния Гейзенberга*. При таком способе описания мы считаем, что волновая функция (совокупность коэффициентов  $\langle n | t=0 \rangle$ ) не за-

<sup>1</sup> Стого говоря, лишь в этом случае гамильтониан является оператором полной энергии рассматриваемого микрообъекта. С другой стороны, нестационарные уравнения (11.4) и (11.5) имеют смысл и для зависящих явно от времени гамильтонианов.

висит от времени, но базисные векторы (11.11) изменяются с течением времени. Матричные элементы любого оператора  $\hat{F}$  имеют в представлении Гейзенберга следующий вид:

$$\langle n | \hat{F} | k \rangle \exp \{i(E_n - E_k) t / \hbar\} \equiv F_{nk} \exp [i\omega_{nk} t]. \quad (11.20)$$

Их зависимость от времени определяется *частотой перехода*

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}. \quad (11.21)$$

Разложение (11.18) можно записать в эквивалентной форме

$$|t\rangle = \sum_n |n\rangle c_n(t), \quad (11.22)$$

считая, что зависимость от времени содержится в коэффициентах разложения

$$c_n(t) \equiv \langle n | t \rangle = \langle n | t = 0 \rangle e^{-iE_n t / \hbar}. \quad (11.23)$$

Состояние движения описывается в этом случае зависящей от времени волновой функцией (11.23), а базисные векторы (11.15) выбранного представления и матричные элементы оператора  $\hat{F}$  не изменяются с течением времени<sup>1</sup>. Такой способ описания состояния движения называют *картиной Шредингера* или *представлением изменения состояния Шредингера*. В момент времени  $t = 0$  волновые функции и матричные элементы операторов в представлении Шредингера и в представлении Гейзенберга совпадают.

Разложения (11.18) и (11.22) проведены по состояниям с определенной полной энергией микрообъекта. Иначе говоря, для описания состояния движения мы выбрали *энергетическое представление* ( $E$ -представление). Однако разложение вида (11.22) можно осуществить по любому другому базису  $|B_n\rangle$ , который определяется полным набором физических величин  $B$  в некоторый фиксированный момент времени, например  $t = 0$ :

$$|t\rangle = \sum_n |B_n\rangle c_n(t), \quad (11.24)$$

$$c_n(t) \equiv \langle B_n | t \rangle \equiv \Psi(B_n, t). \quad (11.25)$$

Совокупность коэффициентов разложения (11.25) имеет смысл волновой функции в  $B$ -представлении. Их временная зависимость задается уравнением Шредингера в матричной записи:

$$\sum_k H_{nk} c_k(t) = i\hbar \dot{c}_n(t). \quad (11.26)$$

<sup>1</sup> Мы рассматриваем здесь лишь операторы, не зависящие явно от времени, т. е. обладающие свойством  $\frac{\partial}{\partial t} \hat{F} = 0$ .

При переходе от общего случая к энергетическому представлению матрица гамильтониана приобретает диагональный вид:

$$H_{nk} = E_n \delta(n, k). \quad (11.27)$$

Подставляя (11.27) в (11.26), получаем простое уравнение:

$$E_n c_n(t) = i\hbar \dot{c}_n(t). \quad (11.28)$$

Решением уравнения (11.28) является коэффициент (11.23).

Отметим в дополнение, что в энергетическом представлении очень простой вид имеют матричные элементы  $\dot{F}_{nk}$  оператора  $\hat{F}$ , который соответствует физической величине  $\dot{F} \equiv \frac{d}{dt} F$  и задается условием

$$\bar{F} = \dot{\bar{F}}. \quad (11.29)$$

Формулы (7.18) и (11.18) позволяют записать среднее значение в виде разложения

$$\bar{F} = \sum_{n, k} c_n^* c_k F_{nk} e^{i\omega_{nk} t}. \quad (11.30)$$

Отсюда видно, что условие (11.29) эквивалентно соотношению

$$\dot{F}_{nk} e^{i\omega_{nk} t} = \frac{d}{dt} F_{nk} e^{i\omega_{nk} t}. \quad (11.31)$$

После дифференцирования и сокращения зависящего от времени множителя равенство (11.31) переходит в соотношение

$$\dot{F}_{nk} = i\omega_{nk} F_{nk}, \quad (11.32)$$

которое позволяет вычислить матрицу производной по времени  $\dot{F}$  от физической величины  $F$ .

## § 12. СООТНОШЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ

Получим важное математическое соотношение, которое помогает глубже понять физические принципы квантовой механики. Как отмечалось ранее (см. § 1, 7), в квантовой механике существуют несовместимые физические величины. Это величины, которые не могут иметь одновременно определенные значения ни в одном состоянии. Оказывается, что между средними квадратичными отклонениями таких величин от их средних значений, т. е. между их дисперсиями, существует взаимосвязь, которая выражается в форме некоторого неравенства. Это неравенство является следствием перестановочного соотношения для соответствующих операторов.

Пусть  $\hat{F}$  и  $\hat{G}$ —два оператора физических величин  $F$  и  $G$ , удовлетворяющие перестановочному соотношению

$$[\hat{F}, \hat{G}]_- = i\hat{K}, \quad (12.1)$$

где  $\hat{K}$  — самосопряженный оператор. В частном случае  $\hat{F} = \hat{x}$ ,  $\hat{G} = \hat{p}_x$  оператор  $\hat{K}$  равен постоянной величине  $\hbar$ .

Введем новые операторы

$$\Delta\hat{F} = \hat{F} - \bar{F}, \quad \Delta\hat{G} = \hat{G} - \bar{G}, \quad (12.2)$$

где

$$\bar{F} = \langle A | \hat{F} | A \rangle = \sum_B \Psi_A^*(B) \hat{F} \Psi_A(B) \quad (12.3)$$

и

$$\bar{G} = \langle A | \hat{G} | A \rangle = \sum_B \Psi_A^*(B) \hat{G} \Psi_A(B)$$

являются средними значениями физических величин  $F$  и  $G$  в некотором состоянии  $A$ . Вычисление средних значений может быть выполнено в представлении произвольного полного набора  $B$ , как это записано в формулах (12.3). Новые операторы удовлетворяют прежнему перестановочному соотношению:

$$[\Delta\hat{F}, \Delta\hat{G}]_- = i\hat{K}. \quad (12.4)$$

Рассмотрим теперь вспомогательную функцию действительного параметра  $\alpha$ :

$$f(\alpha) = \sum_B |(\alpha\Delta\hat{F} - i\Delta\hat{G}) \Psi_A(B)|^2 \geq 0, \quad (12.5)$$

которая является суммой некоторых положительных слагаемых по спектру переменных  $B$ . Принимая во внимание самосопряженность операторов  $\Delta\hat{F}$  и  $\Delta\hat{G}$ , а также перестановочное соотношение (12.4), преобразуем эту функцию:

$$\begin{aligned} f(\alpha) &= \sum_B \Psi_A^*(B) (\alpha\Delta\hat{F} + i\Delta\hat{G}) (\alpha\Delta\hat{F} - i\Delta\hat{G}) \Psi_A(B) = \\ &= \sum_B \Psi_A^*(B) [\alpha^2 (\Delta\hat{F})^2 + \alpha\hat{K} + (\Delta\hat{G})^2] \Psi_A(B) = \\ &= \alpha^2 \langle A | (\Delta\hat{F})^2 | A \rangle + \alpha \langle A | \hat{K} | A \rangle + \langle A | (\Delta\hat{G})^2 | A \rangle \equiv \\ &\equiv \alpha^2 \overline{(\Delta F)^2} + \alpha \overline{\hat{K}} + \overline{(\Delta G)^2} \geq 0. \end{aligned} \quad (12.6)$$

Неравенство (12.6) должно выполняться при любых  $\alpha$ , что возможно только при условии

$$\overline{(\Delta F)^2} \cdot \overline{(\Delta G)^2} \geq \frac{1}{4} \overline{(\hat{K})^2}. \quad (12.7)$$

Полученное неравенство называют *соотношением неопределенностей для физических величин  $F$  и  $G$* . Его обычно записывают в виде

$$\Delta F \cdot \Delta G \geq \frac{1}{2} \bar{K}, \quad (12.8)$$

где символы

$$\Delta F = \sqrt{(\Delta F)^2}, \quad \Delta G = \sqrt{(\Delta G)^2} \quad (12.9)$$

обозначают «неопределенности» величин  $F$  и  $G$  (средние квадратичные отклонения величин  $F$  и  $G$  от их средних значений).

Для координаты и импульса неравенство (12.8) переходит в соотношение неопределенностей Гейзенberга (1927 г.):

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim \hbar. \quad (12.10)$$

Неопределенность координаты  $\Delta x$  характеризует степень локализации движения — это как бы размеры волны де Броиля  $\Psi(x, \dots)$  в направлении координатной оси  $x$ . Волну де Броиля конечных размеров (волновой пакет) можно представить в виде суперпозиции плоских волн, причем коэффициентом разложения является волновая функция в импульсном представлении  $\Psi(p_x, \dots)$ . Неопределенность  $\Delta p_x$  характеризует размеры волнового пакета в импульсном пространстве (рис. 7, 8). Из всех возможных волн-



Рис. 7. Плотность вероятности в координатном и импульсном представлениях для волнового пакета гауссовой формы.

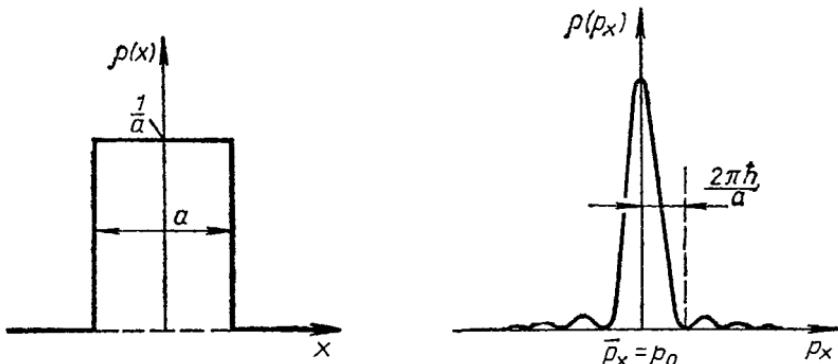


Рис. 8. Плотность вероятности в координатном и импульсном представлениях для волнового пакета прямоугольной формы.

новых пакетов пакет гауссовой формы, рассмотренный в задаче (1.4) и показанный на рисунке 7, имеет наименьшее значение произведения неопределеностей  $\Delta x \cdot \Delta p_x = \hbar/2$  (см. задачу 2.9). Для пакета прямоугольной формы (см. задачу 1.3 и рис. 8) нельзя ввести строгое определение неопределенности импульса по формуле (12.9), так как из-за медленного убывания функции  $\rho(p_x)$  на бесконечности соответствующий интеграл расходится.

Несмотря на это, соотношение неопределенностей (12.10) имеет смысл даже в этом случае, если в качестве величин  $\Delta x$  и  $\Delta p_x$  принять качественные характеристики размеров пакета, как это показано на рисунке 8.

Крайними случаями волновых пакетов являются состояние с определенным импульсом ( $\Delta p_x = \Delta p_y = \Delta p_z = 0$ ) и состояние с определенным значением координаты ( $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0$ ). Первый случай соответствует свободному движению микрочастицы в неограниченном пространстве, когда ее координаты совершенно неопределенны —  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \infty$  (см. § 2). Во втором случае частица максимально локализована в пространстве, зато ее импульс полностью неопределен —  $\Delta p_x = \Delta p_y = \Delta p_z = \infty$ .

В противоположность классическим представлениям для микрочастицы не существует состояния, в котором одновременно имели бы определенные значения векторы  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$ . Поэтому классические понятия координаты и импульса требуют существенного уточнения при переходе к описанию движения микрообъектов. В § 1 мы уже подчеркнули, что у микрочастицы нет траектории, т. е. ее движение нельзя описать с помощью функции  $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ . Для микрочастицы нельзя также ввести понятие импульса как функции времени  $\mathbf{p} = \mathbf{p}(t)$ . Понятие импульса относится ко всему состоянию движения в целом, так как имеет смысл ставить вопрос только о вероятности обнаружения того или иного численного значения импульса в этом состоянии. Квантовая механика описывает состояние движения не путем задания функций  $\mathbf{r}(t)$  и  $\mathbf{p}(t)$ , а с помощью волновых функций  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  или  $\Psi(\mathbf{p}, t)$ . Отсутствие функций  $\mathbf{r}(t)$  и  $\mathbf{p}(t)$  эквивалентно отсутствию функциональной связи между импульсом и координатой  $\mathbf{p} = \mathbf{p}(\mathbf{r})$ . Используемое в классической механике понятие импульса частицы в определенном месте пространства имеет таким образом лишь ограниченный смысл. Соотношение неопределенностей как раз и отражает ту степень погрешности, которая допускается при описании движения материального объекта с помощью классических, макроскопических представлений.

Обратим внимание на то, что при описании электромагнитного поля используют аналогичный метод. Распространение электромагнитной волны характеризуют либо функциями  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ , либо их фурье-преобразованиями  $\mathbf{E}(\mathbf{k}, t)$ ,  $\mathbf{B}(\mathbf{k}, t)$ . Другими словами, электромагнитный волновой пакет нельзя характеризовать одновременно координатой  $\mathbf{r}$  и волновым век-

тором  $\mathbf{k}$ . Неопределенности координаты и волнового вектора связаны соотношениями:

$$\begin{aligned}\Delta x \cdot \Delta k_x &\geq 1, \\ \Delta y \cdot \Delta k_y &\geq 1, \\ \Delta z \cdot \Delta k_z &\geq 1.\end{aligned}\tag{12.11}$$

Эти соотношения аналогичны соотношениям неопределенностей Гейзенberга, так как импульс электромагнитного волнового пакета связан с волновым вектором соотношением  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ . Таким образом, квантовомеханическое соотношение неопределенностей математически выражает наличие у реальной частицы как корпускулярных, так и волновых свойств. Анализируя явления микромира с помощью таких корпускулярных понятий, как координата и импульс частицы, мы используем понятие волновой функции, т. е. остаемся в рамках волновых представлений.

Вследствие малой величины постоянной Планка  $\hbar$  соотношение неопределенностей (12.10) существенно только для микрообъектов, а при переходе к макроскопическим условиям движения неопределенности  $\Delta r$  и  $\Delta p$  становятся пренебрежимо малыми по сравнению с собственными размерами и импульсами материальных тел. Пренебрегая неопределенностями координаты и импульса, мы описываем движение макроскопических тел с помощью понятия траектории, т. е. указываем одновременно определенные значения координаты и импульса.

В классической механике  $x$  и  $p_x$  являются канонически сопряженными величинами. Согласно Н. Бору, каждая физическая величина вместе со своей канонически сопряженной образует пару *дополнительных величин*. Квантовомеханические операторы, соответствующие канонически сопряженным величинам, не коммутируют между собой. Поэтому в любом состоянии микрообъекта из пары дополнительных величин определенное значение может иметь только одна. В связи с этим Н. Бор сформулировал *принцип дополнительности* (1928 г.), согласно которому квантовомеханическое описание распадается на два взаимно исключающих класса. Они являются дополнительными друг к другу в том смысле, что их совокупность могла бы дать в классическом понимании полное описание состояния рассматриваемого объекта.

Принцип дополнительности дал почву для идеалистических толкований квантовой механики. Некоторые физики утверждают, что он определяется условиями измерения и не отражает объективные свойства изучаемого микрообъекта. Такая позиция логически неизбежно приводит к отрицанию объективного существования материи, так как все явления микромира и даже само существование микрообъектов объясняются наличием акта измерения. Результат измерения зависит на самом деле как от свойств измерительного прибора, так и от свойств изучаемого объекта. Использование разнообразных приборов дает возможность более

полно изучить свойства самого объекта. При этом мы глубже познаем объективные закономерности, которые проявляются при взаимодействии микрообъектов между собой и с макроскопическими системами. Использование открытых закономерностей в практической деятельности подтверждает, что они отражают реальные свойства микрообъектов.

## Задачи к главе 2

2.1. Доказать, что собственные значения самосопряженного оператора  $\hat{F}$  действительны, а собственные векторы, соответствующие различным собственным значениям, ортогональны друг другу.

Доказательство. а) Пусть  $\hat{F}|x\rangle = F|x\rangle$ ,  
 $\langle x|\hat{F}^+ = F^* \langle x|$ .

Умножая первое равенство слева на  $\langle x|$ , а второе справа на  $|x\rangle$  и вычитая одно из другого, получим:

$$\langle x|(\hat{F} - \hat{F}^+)|x\rangle = (F - F^*)\langle x|x\rangle.$$

Поскольку согласно условию самосопряженности  $\hat{F} = \hat{F}^+$ , то приходим к равенству  $F - F^* = 0$ , означающему действительность собственного значения  $F$ .

б) Пусть  $\hat{F}|x\rangle = F_1|x\rangle$ ,

$$\langle y|\hat{F}^+ = F_2\langle y|; \quad F_2 \neq F_1.$$

Умножая первое равенство слева на  $\langle y|$ , а второе справа на  $|x\rangle$  и вычитая одно из другого, получим:

$$(F_1 - F_2)\langle y|x\rangle = 0, \quad \langle y|x\rangle = 0,$$

что и требовалось доказать.

2.2. Доказать, что две физические величины  $F$  и  $G$  могут быть измеримы одновременно тогда и только тогда, когда операторы этих величин  $\hat{F}$  и  $\hat{G}$  коммутируют.

Доказательство. Необходимость коммутативности операторов  $\hat{F}$  и  $\hat{G}$  при условии существования у них общего собственного вектора  $|x\rangle$  вытекает из следующих очевидных преобразований:

$$\hat{F}\hat{G}|x\rangle = \hat{F}G|x\rangle = FG|x\rangle = \hat{G}F|x\rangle = \hat{G}\hat{F}|x\rangle.$$

Достаточность условия коммутативности  $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0$  становится очевидной, если вычислить его матричные элементы в  $F$ -представлении (матрица оператора  $\hat{F}$  имеет диагональный вид, т. е.  $F_{ik} = F_i \delta_{ik}$ ):

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})_{ik} = \sum_l (F_{il}G_{lk} - G_{il}F_{lk}) = G_{ik}(F_i - F_k) = 0.$$

Отсюда видно, что  $G_{ik} = 0$  для  $F_i \neq F_k$ , т. е. матрица  $G_{ik}$  диагональна одновременно с матрицей  $F_{ik}$ . Значит, собственные функции оператора  $\hat{F}$  одновременно являются собственными функциями оператора  $\hat{G}$ .

Доказательство усложняется в том случае, когда некоторому собственному значению  $F_i$  соответствует группа разных состояний (случай вырождения). Тогда могут быть отличны от нуля недиагональные элементы оператора  $\hat{G}$  между разными состояниями этой группы. Однако в этом случае недиагональные элементы можно обратить в нуль путем перехода к другим базисным векторам, составленным как линейные комбинации прежних.

2.3. Проверить, является ли оператор комплексного сопряжения линейным.

Решение. Обозначим оператор комплексного сопряжения символом  $\hat{K}$ . Тогда имеем:  $\hat{K}\{a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2\} = a_1^*\Psi_1^* + a_2^*\Psi_2^* = a_1^*\hat{K}\Psi_1 + a_2^*\hat{K}\Psi_2 \neq a_1\hat{K}\Psi_1 + a_2\hat{K}\Psi_2$ .

Это значит, что оператор  $\hat{K}$  не является линейным.

2.4. Проверить, является ли оператор дифференцирования  $\hat{G} = \frac{d}{dx}$  самосопряженным.

Решение. Так как  $\langle 1 | \hat{G} | 2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^*(x) \frac{d}{dx} \Psi_2(x) dx = \Psi_1^*(x) \Psi_2(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_2(x) \frac{d}{dx} \Psi_1^*(x) dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_2(x) \hat{G} \Psi_1^*(x) dx \neq \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_2^*(x) \hat{G} \Psi_1(x) dx \right\}^* = \langle 2 | \hat{G} | 1 \rangle^*$ , то оператор  $\hat{G}$  не является самосопряженным.

При доказательстве было выполнено интегрирование по частям и учтено, что на бесконечности волновая функция обращается в нуль.

2.5. Доказать, что в любом состоянии  $\Psi$  среднее значение энергии  $\bar{E} \geq E_0$ , где  $E_0$  — энергия основного состояния.

Доказательство.  $\bar{E} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i,k} \langle \Psi | E_i \rangle \langle E_i | \hat{H} | E_k \rangle \times \langle E_k | \Psi \rangle = \sum_i |\langle \Psi | \Psi_i \rangle|^2 E_i \geq E_0 \sum_i |\langle \Psi | \Psi_i \rangle|^2 = E_0$ .

Равенство  $\bar{E} = E_0$  имеет место только в том случае, когда

$$\langle \Psi | \Psi_i \rangle = \begin{cases} 1 & \text{при } i = 0, \\ 0 & \text{при } i \neq 0, \end{cases}$$

т. е. только в основном состоянии. При усреднении энергии по любому состоянию, отличающемуся от основного, получим неравенство  $\bar{E} > E_0$ .

**2.6.** Вычислить среднее значение квадрата расстояния электрона от ядра в основном состоянии атома водорода  $\left( \Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} e^{-r/r_B} \right)$ .

Ответ.  $\bar{r^2} = \int r^2 |\Psi(r)|^2 d^3r = 3r_B^2$ .

**2.7.** Вычислить коммутатор операторов проекций момента количества движения  $\hat{L}_x$  и  $\hat{L}_y$ , используя явный вид операторов в координатном представлении.

Решение.  $\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = \hat{L}_x (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) - (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) \hat{L}_x =$   
 $= (\hat{L}_x z - z\hat{L}_x) \hat{p}_x - x (\hat{L}_x \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{L}_x) = -i\hbar y \hat{p}_x + i\hbar x \hat{p}_y = i\hbar \hat{L}_z$ .

Здесь были использованы коммутаторы:

$$\hat{L}_x z - z\hat{L}_x = (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) z - z(y\hat{p}_z - \hat{p}_y z) = -i\hbar y,$$

$$\hat{L}_x \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{L}_x = (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) \hat{p}_z - \hat{p}_z (y\hat{p}_z - \hat{p}_y z) = -i\hbar \hat{p}_y.$$

**2.8.** Найти собственные значения и собственные функции оператора спина  $\hat{S}_x$  для электрона в  $S_z$ -представлении. Убедиться, что собственные функции образуют полную, ортогональную систему функций в спиновом пространстве электрона.

Решение. Оператор  $\hat{S}_x$  в представлении  $S_z$  имеет вид матрицы:

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Уравнение для определения собственных значений и собственных функций запишем так:

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}.$$

Отсюда находим собственные значения  $\lambda = \pm \frac{\hbar}{2}$  и соответствующие им собственные функции

$$\langle \sigma \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \langle \sigma \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Легко убедиться в ортогональности этих функций:

$$\frac{1}{2} (1, 1) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = 0.$$

Очевидно, что любой вектор в спиновом пространстве  $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$  может быть записан в виде разложения:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{a+b}{\sqrt{2}} \langle \sigma \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{a-b}{\sqrt{2}} \langle \sigma \left| -\frac{1}{2} \right\rangle,$$

что доказывает полноту системы найденных функций.

**2.9. Проверить соотношение неопределенностей для пакета гауссовой формы, используя результаты задачи 1.4.**

Решение.  $\bar{x} = 0$ ,  $\overline{(x-\bar{x})^2} = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx = -\frac{1}{2} N^2 \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\alpha x^2} dx = \frac{1}{4\alpha}$ ;

$$\bar{p} = p_0, \quad \overline{(p-\bar{p})^2} = \frac{N^2}{2\alpha\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} (p-p_0)^2 e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2\alpha\hbar^2}} dp = \alpha\hbar^2;$$

$$\sqrt{\overline{(x-\bar{x})^2} \overline{(p-\bar{p})^2}} = \frac{\hbar}{2}.$$

**2.10. Найти правило эрмитового сопряжения произведения двух операторов  $\hat{F}\hat{G}$ .**

Решение. Правило нетрудно получить после следующих преобразований матричных элементов:

$$\begin{aligned} \langle x | (\hat{F}\hat{G})^+ | y \rangle &= \langle y | \hat{F}\hat{G} | x \rangle^* = \\ &= \sum_n \langle y | \hat{F} | n \rangle^* \langle n | \hat{G} | x \rangle^* = \sum_n \langle x | \hat{G}^+ | n \rangle \langle n | \hat{F}^+ | y \rangle = \langle x | \hat{G}^+ \hat{F}^+ | y \rangle. \end{aligned}$$

В краткой операторной записи это эквивалентно следующему результату:

$$(\hat{F}\hat{G})^+ = \hat{G}^+ \hat{F}^+.$$

**2.11. Построить векторы состояния  $| j_1, j_2; j, m \rangle$ , соответствующие полным моментам  $j=1$  и  $0$ , для двух моментов  $j_1=j_2=\frac{1}{2}$ .**

Решение. Максимальную проекцию  $m=1$  можно получить только при  $m_1=m_2=\frac{1}{2}$ , поэтому

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 1 \right\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle.$$

Совершенно аналогично для минимальной проекции  $m = -1$ :

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, -1 \right\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle.$$

Вектор  $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 0 \right\rangle$  можно построить, учитывая симметричность векторов  $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, \pm 1 \right\rangle$  относительно перестановки двух моментов. Очевидно, что этой симметрией должны обладать все векторы для  $j=1$ , так как они могут быть получены один из другого поворотом системы координат. Отсюда для  $j=1, m=0$  получаем симметричную комбинацию:

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 0 \right\rangle = N \left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right\},$$

где коэффициент  $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$  задается условием нормировки вектора на единицу.

Вектор  $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, 0 \right\rangle$  должен быть ортогонален вектору  $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 0 \right\rangle$ , что имеет место только для антисимметричной комбинации:

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, 0 \right\rangle = N \left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right\},$$

Коэффициент  $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$  задается опять условием нормировки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Давыдов. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
2. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. Фейнмановские лекции по физике, вып. 8 и 9. М., «Мир», 1966.
3. П. А. М. Дирак. Принципы квантовой механики. М., Физматгиз, 1960.
4. Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики. «Высшая школа», 1961.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.

## ПРОСТЕЙШИЕ СЛУЧАИ ДВИЖЕНИЯ



### § 13. СВОБОДНОЕ ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ОГРАНИЧЕННОМ ОБЪЕМЕ

Теперь переходим к решению конкретных задач квантовой механики. Энергия микрообъекта является важнейшей физической переменной, поэтому основным математическим соотношением будет служить стационарное уравнение Шредингера. В данной главе будут рассмотрены некоторые случаи движения одной бесспиновой частицы, для чего воспользуемся уравнением (11.17).

Волновая функция, удовлетворяющая уравнению (11.17), должна иметь некоторые общие свойства для любых потенциалов  $U(\mathbf{r})$ . Во-первых, она должна быть однозначна и непрерывна во всем пространстве. Во-вторых, она должна обладать непрерывной производной во всех точках, кроме тех, где потенциал делает бесконечно большой скачок. Частица не может проникнуть в области пространства, где потенциал принимает бесконечно большое значение  $U = \infty$ . Поэтому на границе этих областей волновая функция должна обращаться в нуль. Производная волновой функции на такой границе может испытывать скачок. Наконец, при решении уравнения Шредингера должны быть правильно поставлены граничные условия на бесконечности. В этом отношении все движения можно разделить на два класса: 1) движения с пренебрежимо малой вероятностью пребывания в бесконечности (*финитные движения*); 2) движения с конечной, отличной от нуля вероятностью пребывания в бесконечности (*инфinitные движения*). В случае финитного движения волновая функция может быть нормирована на единицу условием:

$$\int |\Psi(\mathbf{r})|^2 dV = 1. \quad (13.1)$$

Основные особенности финитного движения можно увидеть на примере свободного движения частицы в ограниченном объеме простейшей геометрической формы — параллелепипеда:

$$0 \leq x \leq a, \quad 0 \leq y \leq b, \quad 0 \leq z \leq c. \quad (13.2)$$

Указанные условия движения будут выполнены при следующем потенциале:

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{внутри параллелепипеда,} \\ \infty & \text{вне параллелепипеда.} \end{cases} \quad (13.3)$$

Уравнение Шредингера для внутренней области

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \right) \Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (13.4)$$

и граничное условие  $\Psi = 0$  на стенах параллелепипеда позволяют рассматривать движение вдоль каждой координатной оси как независимое. Следовательно, волновую функцию можно искать в виде произведения трех функций:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_1(x) \cdot \Psi_2(y) \cdot \Psi_3(z), \quad (13.5)$$

каждая из которых удовлетворяет одномерному уравнению Шредингера:

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2}{dx^2} + k_1^2 \right) \Psi_1(x) &= 0, \quad k_1 = \sqrt{2mE_1}/\hbar, \\ \left( \frac{d^2}{dy^2} + k_2^2 \right) \Psi_2(y) &= 0, \quad k_2 = \sqrt{2mE_2}/\hbar, \\ \left( \frac{d^2}{dz^2} + k_3^2 \right) \Psi_3(z) &= 0, \quad k_3 = \sqrt{2mE_3}/\hbar; \\ E_1 + E_2 + E_3 &= E. \end{aligned} \quad (13.6)$$

Достаточно решить одно из этих уравнений, чтобы по аналогии написать решения для других.

Общее решение первого уравнения во внутренней области имеет вид:

$$\Psi_1(x) = c_1 e^{ik_1 x} + c_2 e^{-ik_1 x}. \quad (13.7)$$

Первое слагаемое в (13.7) описывает свободное движение в положительном направлении оси  $x$ , а второе — в противоположном направлении. Квадраты модулей коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  равны вероятностям обнаружить частицу в соответствующих состояниях.

Границные условия на стенах параллелепипеда

$$\Psi_1(0) = 0, \quad \Psi_1(a) = 0 \quad (13.8)$$

приводят к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} c_1 + c_2 &= 0, \\ c_1 e^{ik_1 a} + c_2 e^{-ik_1 a} &= 0. \end{aligned} \quad (13.9)$$

Первое соотношение позволяет записать волновую функцию в виде:

$$\Psi_1 = 2i c_1 \sin k_1 x, \quad (13.10)$$

а второе — найти волновой вектор и энергию одномерного движения:

$$k_1 = \frac{\pi (n_1 + 1)}{a}, \quad E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1 + 1)^2. \quad (13.11)$$

Здесь  $n_1$  — любое целое число, большее или равное нулю.

Условию (13.1) можно удовлетворить, отнормировав каждую одномерную функцию на единицу. Отсюда имеем:

$$1 = \int_0^a |\Psi_1(x)|^2 dx = |2ic_1|^2 \int_0^a \sin^2 k_1 x dx = |2ic_1|^2 a/2;$$

$$2ic_1 = \sqrt{2/a} \cdot e^{i\delta}. \quad (13.12)$$

Фаза  $\delta$  в (13.12) остается произвольной; мы выберем ее так, чтобы волновая функция была действительной ( $\delta = 0$ ). Окончательно получаем для полной энергии и волновой функции трехмерного движения:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[ \frac{(n_1+1)^2}{a^2} + \frac{(n_2+1)^2}{b^2} + \frac{(n_3+1)^2}{c^2} \right], \quad (13.13)$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \left[ \frac{\pi(n_1+1)}{a} x \right] \sin \left[ \frac{\pi(n_2+1)}{b} y \right] \sin \left[ \frac{\pi(n_3+1)}{c} z \right], \quad (13.14)$$

где  $n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots$ .

Наиболее важным свойством рассмотренного движения является квантование энергии. Дискретные значения энергии (уровни энергии) задаются набором трех квантовых чисел  $n_1, n_2, n_3$  в соответствии с формулой (13.13). Основному состоянию соответствуют квантовые числа  $n_1 = n_2 = n_3 = 0$  и энергия

$$E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right) > 0. \quad (13.15)$$

Это означает, что **нижнее энергетическое состояние микрочастицы не является состоянием покоя**. Указанный специфически квантовый результат является прямым следствием соотношения неопределенностей Гейзенберга (12.10). Действительно, состоянию покоя соответствовало бы нулевое значение энергии и импульса, а следовательно, и нулевое значение неопределенностей  $\Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z$ , что несовместимо с конечными значениями неопределенностей координат

$$\Delta x \approx a, \Delta y \approx b, \Delta z \approx c. \quad (13.16)$$

Финитное движение нельзя охарактеризовать определенным значением импульса, как это имеет место в случае свободного движения в неограниченном объеме (см. § 2). Вместо этого имеем распределение по импульсам с конечными значениями неопределенностей (см. задачу 3.1):

$$\Delta p_x \sim \frac{\hbar}{a}, \Delta p_y \sim \frac{\hbar}{b}, \Delta p_z \sim \frac{\hbar}{c}. \quad (13.17)$$

На рисунке 9 изображены одномерные волновые функции для трех первых значений квантового числа  $n$ . Заметим, что число  $n$  совпадает с числом нулей (узлов) волновой функции во внутрен-

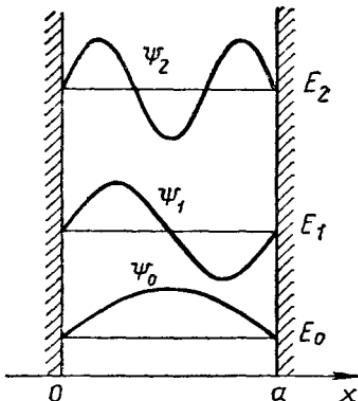


Рис. 9. Графики потенциальной энергии и волновых функций одномерного свободного движения на отрезке  $0 \leq x \leq a$ . Осью абсцисс для  $\Psi_0(x)$ ,  $\Psi_1(x)$ ,  $\Psi_2(x)$  служат значения энергии  $E = \pi^2 \hbar^2 (n+1)^2 / 2ma^2$  при  $n=0, 1, 2$ .

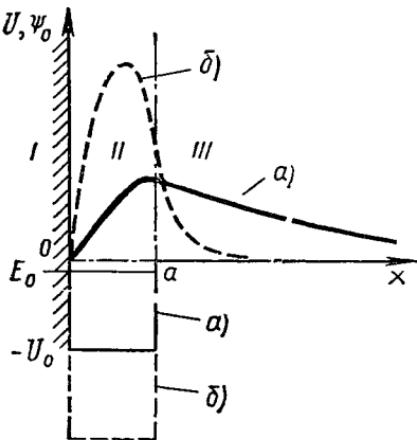


Рис. 10. Волновая функция частицы, движущейся в прямоугольной потенциальной яме конечной глубины:

а) случай неглубокой ямы ( $E_0 \approx 0$ );

б) случай глубокой потенциальной ямы.

ней области, причем большему значению  $n$  соответствует более высокое значение энергии одномерного движения. Оказывается, что в любом случае финитного одномерного движения все состояния и соответствующие уровни энергии можно пронумеровать с помощью квантового числа так, что волновая функция  $n$ -го состояния будет иметь  $n$  узлов. Это утверждение составляет содержание так называемой *осцилляционной теоремы*. Волновая функция основного состояния не имеет узлов.

Интересно посмотреть, как ведет себя волновая функция при переходе к макроскопическим условиям движения, т. е. в классическом пределе. Подставив в формулу (13.13), например, значения  $m=1 \text{ г}$ ,  $E=1 \text{ эрг}$ , размеры  $a, b, c=1 \text{ см}$ , увидим, что из-за небольшого значения постоянной Планка  $\hbar$  квантовые числа должны принимать огромные значения  $n \sim 10^{27}$ . Очень большим будет, следовательно, количество нулей у волновой функции. При любом макроскопическом измерении мы «захватываем» огромное число осцилляций волновой функции и плотности вероятности, т. е. имеем дело с усредненной по осцилляциям плотностью вероятности

$$\overline{\rho(r)} = \frac{1}{abc} = \text{const.} \quad (13.18)$$

Отсюда видно, что классическую частицу можно с одинаковой вероятностью обнаружить в любой точке внутри параллелепипеда. Этот же результат легко получить из классической механики,

если заметить, что частица движется с постоянной скоростью от одной стенки к другой, а вероятность обнаружить ее на участке  $dx$  пропорциональна времени прохождения этого участка

$$d\omega \sim dt = \frac{dx}{v_x} = \text{const} \cdot dx. \quad (13.19)$$

Во многих физических задачах возникает необходимость вычислить число состояний частицы, приходящихся на небольшой элемент объема в импульсном пространстве  $dp_x dp_y dp_z$  около некоторого значения импульса  $p$ . Вычисление легко проделать для больших импульсов, когда движение становится почти классическим (как говорят, *квазиклассическим*), и неопределенностью (13.17) можно пренебречь. Элементу объема соответствуют интервалы квантовых чисел

$$dn_1 = \frac{a}{\pi\hbar} dp_x, \quad dn_2 = \frac{b}{\pi\hbar} dp_y, \quad dn_3 = \frac{c}{\pi\hbar} dp_z. \quad (13.20)$$

Число разных состояний равно числу разных наборов  $n_1, n_2, n_3$  и получается перемножением чисел (13.20). Но каждому значению  $n_i$  соответствует два значения  $p_i$ , отличающихся друг от друга знаком. Значит, число состояний, приходящихся на интервал  $dp_i$  около заданного значения  $p_i$ , вдвое меньше числа состояний (13.20). Окончательно имеем следующее число искомых состояний:

$$dN = \frac{abc dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (13.21)$$

## § 14. ДВИЖЕНИЕ В ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЕ

Рассмотрим одномерное движение частицы в прямоугольной «потенциальной яме», т. е. в поле с функцией  $U(x)$  вида:

$$U(x) = \begin{cases} \infty & \text{для } x < 0, \\ -U_0 & \text{для } 0 < x < a, \\ 0 & \text{для } x > a. \end{cases} \quad (14.1)$$

Для простоты левый край ямы (рис. 10) считаем бесконечно высоким. Конечное значение скачка потенциала на правом *крае* ямы вносит существенное отличие от предыдущей задачи: появляется возможность обнаружить частицу на сколь угодно больших расстояниях по правой полуоси. Легко видеть, что инфинитному движению соответствуют положительные значения энергии  $E \geq 0$ , так как движение частицы в области  $x > a$  можно рассматривать как свободное. При свободном движении возможны любые положительные значения энергии. Значит, область  $E \geq 0$  образует непрерывную часть энергетического спектра.

В данном параграфе будет рассмотрен лишь случай финитного движения частицы, которому должны соответствовать отрицательные значения энергии. Разобъем всю область движения частицы на три интервала, как показано на рисунке 10. В области I волновая функция  $\Psi_1 = 0$ . В области II (внутренняя часть ямы) уравнение Шредингера и его общее решение имеют вид:

$$\left( \frac{d^2}{dx^2} + k_0^2 \right) \Psi_{II}(x) = 0, \quad k_0 = \sqrt{2m(E + U_0)/\hbar}, \quad (14.2)$$

$$\Psi_{II}(x) = c_1 e^{ik_0 x} + c_2 e^{-ik_0 x}. \quad (14.3)$$

В области III

$$\left( \frac{d^2}{dx^2} - \kappa^2 \right) \Psi_{III}(x) = 0, \quad \kappa = \sqrt{2m|E|/\hbar}, \quad (14.4)$$

$$\Psi_{III}(x) = c_3 e^{-\kappa x} + c_4 e^{\kappa x}. \quad (14.5)$$

Чтобы удовлетворить условию нормировки, необходимо потребовать убывание волновой функции при  $x \rightarrow \infty$ , откуда следует, что

$$c_4 = 0. \quad (14.6)$$

Границное значение при  $x = 0$  дает соотношение

$$c_1 + c_2 = 0. \quad (14.7)$$

При  $x = a$  волновая функция и ее первая производная должны быть непрерывными (они, как иногда говорят, должны сшиваться):

$$\Psi_{II}(a) = \Psi_{III}(a), \quad \frac{d}{dx} \Psi_{II}(x) \Big|_{x \rightarrow a} = \frac{d}{dx} \Psi_{III}(x) \Big|_{x \rightarrow a}. \quad (14.8)$$

Условия «сшивания» (14.8) с учетом (14.7) дают следующие соотношения:

$$\begin{aligned} 2ic_1 \sin k_0 a &= c_3 e^{-\kappa a}, \\ 2ic_1 k_0 \cos k_0 a &= -\kappa c_3 e^{-\kappa a}. \end{aligned} \quad (14.9)$$

Из соотношений (14.9) и условия нормировки можно найти коэффициенты  $c_1$ ,  $c_3$  и модуль волнового вектора  $k_0$ . Делением соотношений (14.9) одно на другое можно исключить коэффициенты  $c_1$ ,  $c_3$  и получить следующее трансцендентное уравнение для  $k_0$ :

$$\operatorname{tg} k_0 a = -\frac{k_0}{\kappa}. \quad (14.10)$$

Это уравнение легко проанализировать графически, построив графики правой и левой частей как функций безразмерной величины  $k_0 a$  (рис. 11). Точки пересечения кривых определяют значения  $k_0 a$ , а следовательно, и значения уровней энергии. Из рисунка видно, что в потенциальной яме может существовать лишь конеч-

ное число уровней. Если параметры ямы (глубина  $U_0$  и ширина  $a$ ) таковы, что величина  $k_0 a$  принимает максимальное значение

$$(k_0 a)_{\max} = \sqrt{2mU_0 a / \hbar} < \frac{\pi}{2},$$

то уровни энергии в яме вообще отсутствуют. В достаточно мелких и узких ямах нет связанных состояний; это значит, что частица «не захватывается» ямой и может совершать только инфинитное движение. Мы получили специфически квантовый результат, так как в классической физике финитное движение может существовать в любой потенциальной яме, описывающей сколь угодно слабое притяжение. Минимальное значение параметров ямы, при котором появляется уровень энергии  $E=0$ , определяется соотношением:

$$(U_0 a^2)_{\min} = \frac{\pi^2 \hbar^3}{8m}. \quad (14.11)$$

При увеличении величины  $U_0 a^2$  уровень понижается; в некоторый момент появляется второй уровень энергии и т. д.

Волновая функция основного состояния, соответствующего низшему энергетическому уровню, имеет вид:

$$\Psi_0(x) = \begin{cases} 2ic_1 \sin k_0 x & \text{для } 0 \leq x \leq a, \\ c_3 e^{-i k_0 x} & \text{для } x \geq a. \end{cases} \quad (14.12)$$

В согласии с осцилляционной теоремой функция (14.12) не имеет нулевых значений. Обратим внимание на то, что функция быстро убывает при  $x \rightarrow \infty$ , но не равна строго нулю при любых конечных значениях  $x$ . Это означает, что имеется вероятность найти частицу на любом расстоянии от ямы, где  $E < U(x)$ . Мы получили еще один специфический квантовый результат — возможность проникновения микрочастицы в область, где полная энергия  $E$  меньше потенциальной энергии. На рисунке 10 показана волновая функция  $\Psi_0(x)$  основного состояния для небольшого значения  $E_0$ . При  $U_0 \rightarrow \infty$ ,  $E_0 \rightarrow -\infty$  волновая функция становится равной нулю в области III и переходит в функцию  $\Psi_0(x)$ , которая показана на рисунке 9 и соответствует случаю бесконечно глубокой потенциальной ямы.

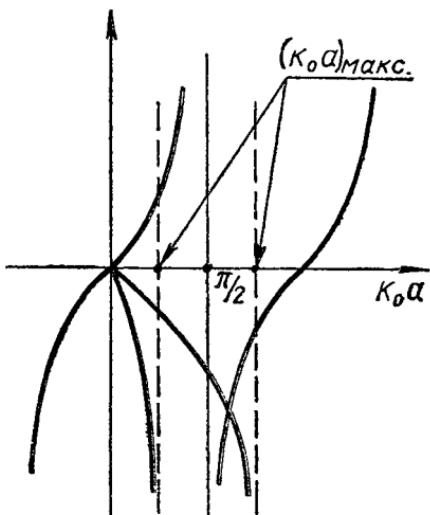


Рис. 11. Графическое решение трансцендентного уравнения (14.10).

## § 15. ЛИНЕЙНЫЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Рассмотрим физическую систему с одной степенью свободы  $x$ , потенциальная энергия которой имеет минимум при некотором значении  $x = x_0$ . Примером такой системы может служить пружинный маятник. С точки зрения классической физики маятник должен совершать колебательное движение около положения равновесия при  $x = x_0$  с амплитудой, зависящей от начальных условий. При небольших отклонениях потенциальную энергию можно заменить несколькими членами разложения в ряд:

$$U(x) \approx U(x_0) + U''(x_0) \frac{(x - x_0)^2}{2}. \quad (15.1)$$

Линейный член отсутствует в разложении, так как в точке минимума  $U'(x_0) = 0$ . Если отсчитывать энергию от значения  $U(x_0)$  и поместить начало координат в точку  $x_0$ , то потенциальную энергию можно аппроксимировать параболической кривой (рис. 12):

$$U(x) = \frac{kx^2}{2}, \quad (15.2)$$

где  $k = U''(0)$ .

В приближении (15.2) физическая система будет совершать гармонические колебания по закону:

$$x(t) = A \cos(\omega t + \varphi_0), \quad (15.3)$$

где  $\omega = \sqrt{k/m}$ . Поэтому ее называют *гармоническим осциллятором*.

Учитывая, что потенциальному (15.2) соответствует линейная относительно отклонения сила, употребляют также другое название — *линейный осциллятор*.

Рассмотрим линейный осциллятор методами квантовой механики. Гамильтониан осциллятора и уравнение Шредингера для стационарных состояний можно записать в виде:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2, \quad (15.4)$$

$$\left[ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] \Psi(x) = 0. \quad (15.5)$$

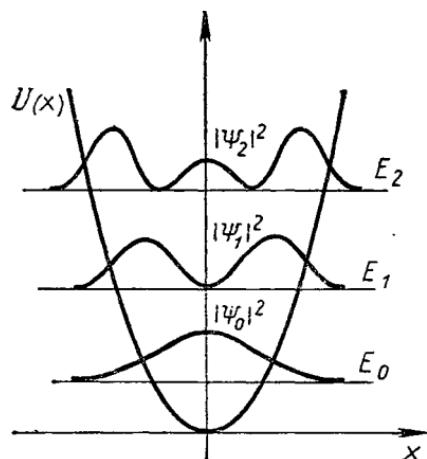


Рис. 12. Графики потенциальной энергии и плотностей вероятности линейного осциллятора. Ось  $x$  — ось абсцисс для  $\rho_0 = |\Psi_0|^2$ ,  $\rho_1 = |\Psi_1|^2$  и  $\rho_2 = |\Psi_2|^2$  служат уровнями энергии  $E = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$  при  $n = 0, 1, 2$ .

Формально задача такая же, как в случае одномерного движения частицы с массой  $m$  в потенциальной яме параболиче-

ской формы. Как будет показано ниже, основные свойства такого движения мало отличаются от движения в прямоугольной яме.

Перейдем в уравнении (15.5) к безразмерным переменным

$$\xi = x \sqrt{m\omega/\hbar}, \quad \lambda = 2E/\hbar\omega. \quad (15.6)$$

После этого оно запишется в следующем виде:

$$\Psi''(\xi) + (\lambda - \xi^2) \Psi(\xi) = 0. \quad (15.7)$$

Исследуем асимптотическое поведение волновой функции при  $\xi \rightarrow \pm\infty$ . При больших значениях  $\xi$  слагаемым  $\lambda$  в (15.7) можно пренебречь. Поэтому

$$\Psi''(\xi) - \xi^2 \Psi(\xi) = 0 \quad \text{при } \xi \rightarrow \pm\infty.$$

Решение этого уравнения с точностью до поправок  $\sim 1/\xi^2$  имеет вид:

$$\Psi(\xi) = e^{\pm \xi^2/2}.$$

Из двух линейно независимых решений подходит только убывающее. В соответствии с этим будем искать точную волновую функцию в виде

$$\Psi(\xi) = h(\xi) e^{-\xi^2/2}. \quad (15.8)$$

Подставляя (15.8) в (15.5), находим уравнение для функции  $h(\xi)$ :

$$h''(\xi) - 2\xi h'(\xi) + (\lambda - 1) h(\xi) = 0. \quad (15.9)$$

Решение этого уравнения запишем в виде ряда по степеням  $\xi$ :

$$h(\xi) = \sum_k c_k \xi^k. \quad (15.10)$$

Тогда вместо уравнения (15.9) получим соотношение

$$\sum_k k(k-1) c_k \xi^{k-2} + \sum_k (\lambda - 1 - 2k) c_k \xi^k = 0,$$

которое может выполняться только в том случае, если коэффициент при каждой степени  $\xi^k$  обращается в нуль:

$$(k+2)(k+1) c_{k+2} + (\lambda - 1 - 2k) c_k = 0.$$

Отсюда получаем рекуррентное соотношение для коэффициентов в разложении (15.10):

$$c_{k+2} = \frac{1+2k-\lambda}{(k+2)(k+1)} c_k. \quad (15.11)$$

Это соотношение позволяет построить весь ряд (15.10), если задать коэффициент при низшем члене разложения. Он войдет

множителем в выражение для волновой функции и может быть найден из условия нормировки.

Из условия конечности волновой функции в начале координат следует, что ряд (15.10) содержит только положительные степени ( $k \geq 0$ ). При  $k \rightarrow \infty$  соотношение (15.11) имеет вид:

$$c_{k+2} = \frac{2}{k} c_k.$$

Точно такое же соотношение существует между коэффициентами разложения

$$e^{\xi^2} = 1 + \xi^2 + \dots + \frac{\xi^k}{(k/2)!} + \dots$$

Поэтому при бесконечном количестве членов разложения функция (15.10) возрастает экспоненциально. Волновая функция (15.8) также возрастает:

$$\Psi(\xi) \sim e^{\xi^2} \cdot e^{-\xi^2/2} = e^{\xi^2/2} \rightarrow \infty \quad \text{при } \xi \rightarrow \infty,$$

что несовместимо с нужными граничными условиями. Волновая функция будет убывать только при конечном числе членов ряда (15.10), т. е. когда функция (15.10) является полиномом  $n$ -й степени. Требование  $c_k = 0$  при  $k > n$  эквивалентно условию:

$$1 + 2n - \lambda = 0, \quad (15.12)$$

которое после подстановки (15.6) переходит в соотношение для нахождения уровней энергии осциллятора

$$E = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right); \quad n = 0, 1, 2, \dots. \quad (15.13)$$

Энергетический спектр осциллятора состоит из равноотстоящих друг от друга дискретных значений. Такой спектр называют *эквидистантным*. Основному состоянию соответствует энергия

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} > 0. \quad (15.14)$$

Следовательно, низшее энергетическое состояние не является состоянием покоя. В связи с этим говорят, что осциллятор совершает *нулевые колебания*. Это важное свойство является следствием соотношения неопределенностей Гейзенберга, что уже было показано ранее на примере движения частицы в ограниченном объеме (см. также задачу 3.3).

Волновую функцию  $n$ -го состояния записывают обычно в следующем виде:

$$\Psi_n = N_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}. \quad (15.15)$$

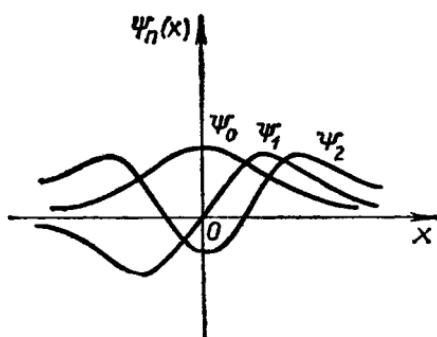


Рис. 13. Волновые функции линейного осциллятора для квантовых чисел  $n=0, 1, 2$ .

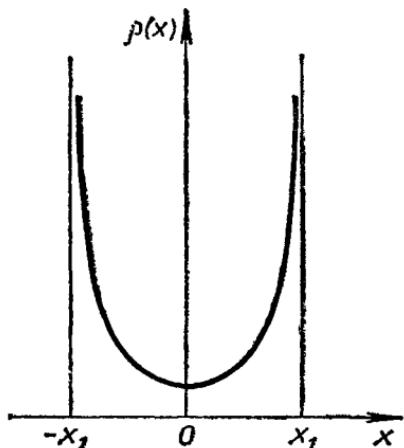


Рис. 14. Плотность вероятности для осциллятора по классической теории.

Здесь нормировочный коэффициент принимает значение:

$$N_n = \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \cdot \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}, \quad (15.16)$$

а функция  $H_n(\xi)$  представляет собой так называемый *полином Эрмита*, для которого наряду с рекуррентным соотношением (15.11) существует следующее аналитическое выражение:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (15.17)$$

При  $n=0, 1$  и  $2$  полиномы Эрмита имеют вид:

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2. \quad (15.18)$$

На рисунке 13 показаны соответствующие волновые функции. Они похожи качественно на волновые функции частицы в прямоугольной яме (см. рис. 9). Переход к классическому пределу совершается при  $n \rightarrow \infty$ , когда необходимо ввести усредненную по осцилляциям плотность вероятности  $\rho(x)$ . Как видно из формулы (13.19), классическая плотность вероятности обратно пропорциональна скорости  $v = p/m$ . Но для осциллятора она зависит от координаты (рис. 14):

$$\rho_{\text{класс}} \sim \frac{1}{v} \sim \frac{1}{\sqrt{E - U(x)}}. \quad (15.19)$$

Формула (15.19) имеет смысл только в классически доступной области  $-x_1 \leq x \leq x_1$ , где  $x_1$  — так называемая *точка поворота*, совпадающая с амплитудой классического колебательного дви-

жения (15.3). В точке поворота изменяется направление классического движения и имеется следующее соотношение:

$$U(x_1) = E. \quad (15.20)$$

В § 27 будет показано, что классическая плотность вероятности (15.19) совпадает с усредненной квантовомеханической плотностью вероятности  $\rho(x)$  во всей классически доступной области, кроме небольшой окрестности точек поворота  $x \approx \pm x_1$  (см. рис. 14).

## § 16. ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ РОТАТОР

Рассмотрим движение частицы по шаровой поверхности радиуса  $r$ . Поместив начало координат в центре шаровой поверхности, будем задавать положение частицы полярным углом  $\theta$  и азимутальным углом  $\varphi$  (рис. 15). Рассматриваемую физическую систему с двумя степенями свободы называют *пространственным ротором*<sup>1</sup>. Его энергию можно выразить через момент импульса  $\mathbf{L}$  и момент инерции  $I$ :

$$E = \frac{\mathbf{L}^2}{2I}, \quad (16.1)$$

$$I = mr^2. \quad (16.2)$$

Оператор Гамильтона получается из (16.1) заменой  $\mathbf{L} \rightarrow \hat{\mathbf{L}}$ , а уравнение Шредингера имеет вид:

$$\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I} \Psi = E\Psi. \quad (16.3)$$

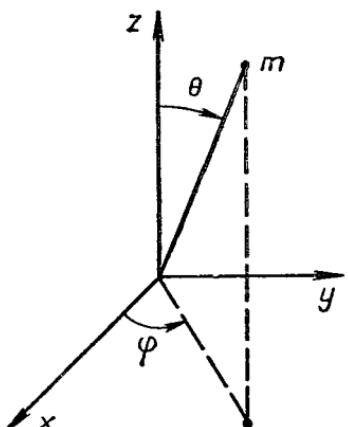


Рис. 15. Угловые переменные пространственного ротора.

Явный вид входящего в (16.3) оператора квадрата момента импульса можно получить с помощью формул (8.18), (8.20), переходя от декартовых координат к сферическим. Тогда оператор квадрата момента выражается через те же самые переменные  $\theta$ ,  $\varphi$ , от которых зависит волновая функция  $\Psi$ :

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (16.4)$$

Заметим, что оператор Гамильтона пропорционален оператору квадрата момента  $\hat{\mathbf{L}}^2$ . Поэтому волновые функции  $\Psi$  являются собственными функциями

<sup>1</sup> Это название употребляют и для других аналогичных физических систем, например для двух жестко связанных частиц, которые могут вращаться вокруг их центра инерции.

оператора квадрата момента импульса. Полный набор физических переменных для ротатора содержит, кроме квадрата момента  $\mathbf{L}^2$ , его проекцию  $L_z$ . Таким образом, для нахождения волновой функции ротатора нужно решить систему уравнений:

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{L}}^2 \Psi = \mathbf{L}^2 \Psi, \\ \hat{L}_z \Psi = L_z \Psi. \end{cases} \quad (16.5)$$

В соответствии с (16.1) собственные значения оператора квадрата момента импульса  $\hat{\mathbf{L}}^2$  связаны с собственными значениями оператора Гамильтона (уровнями энергии ротатора) следующим соотношением:

$$E = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}. \quad (16.6)$$

Рассмотрим сначала второе уравнение системы (16.5), записав оператор проекции момента импульса в сферических координатах:

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (16.7)$$

Его общее решение имеет вид:

$$\Psi(\theta, \varphi) = F(\theta) e^{iL_z \varphi / \hbar}, \quad (16.8)$$

где  $F(\theta)$  — произвольная функция угла  $\theta$ . Для того, чтобы волновая функция была однозначна, необходимо, чтобы она была периодична по  $\varphi$  с периодом  $2\pi$ . Это требование выполняется при условии:

$$L_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots. \quad (16.9)$$

Равенство (16.9) означает, что проекция момента импульса ротатора может принимать только целые значения в единицах  $\hbar$ . Оно является частным случаем общей формулы (3.2).

Подстановка (16.8) в первое уравнение (16.5) приводит к уравнению для функции  $F(\theta)$ . Учитывая (16.4) и переходя к переменной  $z = \cos \theta$ , получаем:

$$\frac{d}{dz} (1 - z^2) \frac{d}{dz} F + \left( \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) F = 0. \quad (16.10)$$

Уравнение (16.10) хорошо известно из теории специальных функций. Оно имеет непрерывные при всех значениях угла  $\theta$  решения только при условии

$$\mathbf{L}^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (16.11)$$

$$|m| \leq l,$$

что согласуется с общим правилом квантования момента импульса (см. § 3 и 9). Такие решения можно записать в виде:

$$F(\theta) = \text{const} \cdot P_l^{(m)}(\cos \theta), \quad (16.12)$$

$$P_l^{(m)}(z) = \frac{1}{2^{l+1}} (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dz^{l+m}} (z^2-1)^l \text{ для } m \geq 0. \quad (16.13)$$

Коэффициент пропорциональности в (16.12) может быть найден из условия нормировки:

$$1 = \int |\Psi(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 2\pi \int_{-1}^1 |F(\theta)|^2 d\cos \theta. \quad (16.14)$$

Окончательно имеем следующее выражение для волновой функции роторатора:

$$\Psi(\theta, \varphi) = e^{i\delta} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^{(m)}(\cos \theta) e^{im\varphi} \text{ для } m \geq 0. \quad (16.15)$$

Функцию  $P_l^{(m)}(z)$  называют *присоединенным полиномом Лежандра*, а функцию (16.15) — *шаровой функцией*, причем употребляют следующее обозначение:

$$\Psi(\theta, \varphi) \equiv Y_{l, m}(\theta, \varphi) \equiv Y_l^{(m)}(\theta, \varphi).$$

Фазу  $\delta$  в (16.15) выбирают по-разному. Мы примем значение фазы, которое удовлетворяет условию

$$e^{i\delta} = (-1)^m i^l. \quad (16.16)$$

Для отрицательных значений квантового числа  $m$  определим волновую функцию соотношением

$$Y_{l, m}(\theta, \varphi) = (-1)^{l-m} Y_{l, |m|}^*(\theta, \varphi) \text{ для } m < 0. \quad (16.17)$$

Шаровые функции для  $l=0$  и  $1$  имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} Y_{0, 0}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ Y_{1, 0}(\theta, \varphi) &= i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \\ Y_{1, \pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}. \end{aligned} \quad (16.18)$$

Особо важную роль играют состояния с нулевой проекцией момента импульса  $m=0$ , которые описываются *полиномами Лежандра*

$$P_l(\cos \theta) \equiv P_l^{(0)}(\cos \theta). \quad (16.19)$$

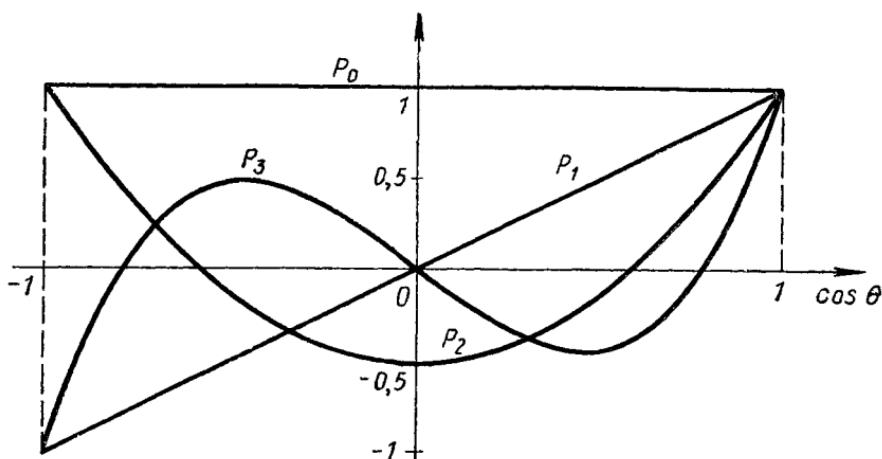


Рис. 16. Графики полиномов Лежандра для  $l=0, 1, 2, 3$ .

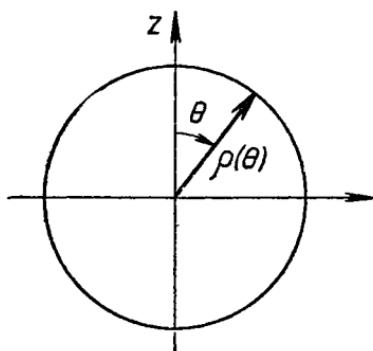
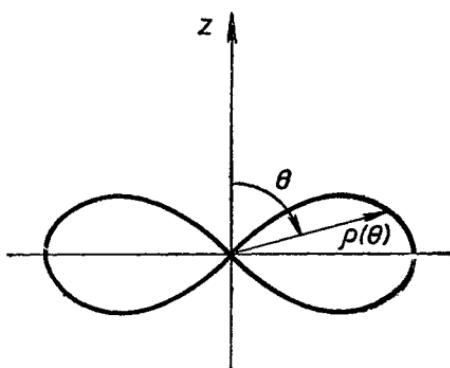
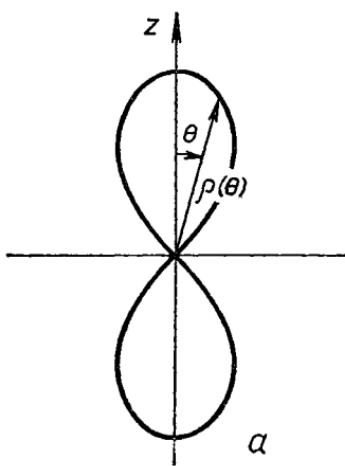


Рис. 17. Полярная диаграмма плотности вероятности ротатора для  $l=0$ .

Рис. 18. Полярные диаграммы плотности вероятности ротатора для  $l=1$ :  
а) квантовое число  $m=0$ ; б) квантовое число  $m=\pm 1$ .



$\delta$

Они образуют полную ортогональную систему функций, по которым можно разложить любую функцию  $f(\theta)$ :

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} c_l P_l(\cos \theta),$$

$$c_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 f(\theta) P_l(\cos \theta) d \cos \theta. \quad (16.20)$$

На рисунке 16 показаны графики нескольких первых полиномов Лежандра:

$$P_0(z) = 1, \quad P_1(z) = z,$$

$$P_2(z) = \frac{3z^2 - 1}{2}, \quad P_3(z) = \frac{5z^3 - 3z}{2}. \quad (16.21)$$

Полиномы имеют определенную четность<sup>1</sup>, совпадающую с четностью числа  $l$ , и принимают одинаковые значения в точке  $z=1$ :  $P_l(1) = 1$ .

Плотность вероятности (1.8) ротора не зависит от угла  $\phi$ , т. е. имеет азимутальную симметрию. Функцию  $\rho(\theta)$  удобно изображать с помощью полярной диаграммы, как это показано на рисунках 17 и 18. В основном состоянии ( $l=0$ ) ротор можно найти с одинаковой вероятностью в любом положении. Это позволяет рассматривать низшее состояние ротора как состояние движения, хотя ему соответствует энергия  $E_0=0$ . Действительно, состоянию покоя соответствовали бы определенные значения углов  $\theta=\theta_0$ ,  $\phi=\phi_0$ , в то время как в основном состоянии эти углы полностью неопределенны.

## § 17. ПРОХОЖДЕНИЕ ЧАСТИЦЫ ЧЕРЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР (ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ)

В § 13—16 мы рассмотрели несколько примеров финитного движения. Теперь обратимся к важному случаю одномерного инфинитного движения, при котором частица проходит потенциальное поле изображенного на рисунке 19 типа (потенциальный барьер). Указанные условия имеют место, например, для шарика, двигающегося по поверхности выпуклой формы в поле сил тяжести. Согласно законам классической физики шарик либо «отразится» от выпуклости, если его энергия  $E < U_{\text{макс}}$ , либо с достоверностью пройдет через выпуклость при  $E > U_{\text{макс}}$ . Оказывается, что квантовая механика предсказывает совсем другой результат: при любой энергии частица имеет вероятность  $0 < w < 1$  пройти через потенциальный барьер.

<sup>1</sup> Отметим, что шаровые функции (16.15) также имеют определенную четность по отношению к преобразованию  $\cos \theta \rightarrow -\cos \theta$ ,  $\phi \rightarrow \phi + \pi$ , совпадающую с четностью квантового числа  $l$ .

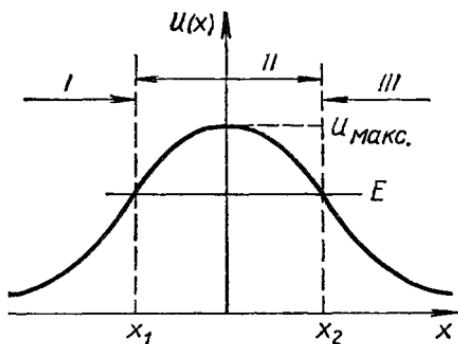


Рис. 19. Потенциальный барьер произвольной формы.

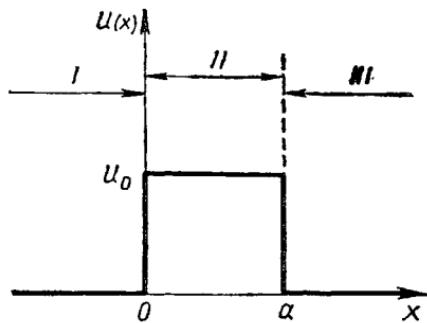


Рис. 20. Потенциальный барьер прямоугольной формы.

Вычислим вероятность прохождения микрочастицы через потенциальный барьер простейшей формы:

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{для } x < 0, \\ U_0 & \text{для } 0 < x < a, \\ 0 & \text{для } x > a. \end{cases} \quad (17.1)$$

В соответствии с видом потенциала разделим всю область движения на три части, как показано на рисунке 20. В области I частица движется свободно с импульсом  $p = \hbar k$ , поэтому ее волновая функция изобразится суперпозицией двух плоских волн:

$$\Psi_1(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}. \quad (17.2)$$

Будем считать, что частица приходит из области отрицательных значений  $x$ . Тогда  $c_1$  есть амплитуда «падающих» частиц, а  $c_2$  — амплитуда «отраженных» частиц. В качестве меры интенсивности отражения можно принять отношение плотностей потоков отраженных и падающих частиц (*коэффициент отражения*):

$$R = \frac{j_{\text{отраж}}}{j_{\text{пад}}} = \frac{v |c_2|^2}{v |c_1|^2} = \left| \frac{c_2}{c_1} \right|^2. \quad (17.3)$$

В области III по условию задачи могут быть только двигающиеся слева направо и прошедшие через потенциальный барьер частицы:

$$\Psi_{\text{III}}(x) = c_3 e^{ikx}. \quad (17.4)$$

Отношение плотности потока прошедших частиц к плотности потока падающих частиц является мерой «проницаемости» барьера и называется *коэффициентом прохождения*:

$$D = \frac{j_{\text{прош}}}{j_{\text{пад}}} = \left| \frac{c_3}{c_1} \right|^2. \quad (17.5)$$

Из уравнения непрерывности (11.8) для плотности потока следует закон сохранения потока частиц, который выражается равенством

$$R + D = 1. \quad (17.6)$$

Для промежуточной области по аналогии с (14.2), (14.3) можно записать:

$$\Psi_{II}(x) = b_1 e^{iqx} + b_2 e^{-iqx}, \quad q = \sqrt{2m(E - U_0)/\hbar}. \quad (17.7)$$

На границах областей  $x = 0$  и  $a$  должны быть выполнены следующие условия сшивания:

$$\begin{aligned} \Psi_I(0) &= \Psi_{II}(0), \quad \frac{d}{dx} \Psi_I(x) \Big|_{x \rightarrow 0} = \frac{d}{dx} \Psi_{II}(x) \Big|_{x \rightarrow 0}, \\ \Psi_{II}(a) &= \Psi_{III}(a), \quad \frac{d}{dx} \Psi_{II}(x) \Big|_{x \rightarrow a} = \frac{d}{dx} \Psi_{III}(x) \Big|_{x \rightarrow a}. \end{aligned} \quad (17.8)$$

Подставляя сюда (17.2), (17.4) и (17.7), получаем систему уравнений, которая позволяет выразить коэффициенты  $c_2$ ,  $c_3$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  через коэффициент  $c_1$ :

$$\begin{cases} c_1 + c_2 = b_1 + b_2, \\ k(c_1 - c_2) = q(b_1 - b_2), \\ b_1 e^{iqx} + b_2 e^{-iqx} = c_3 e^{ika}, \\ q(b_1 e^{iqx} - b_2 e^{-iqx}) = k c_3 e^{ika}. \end{cases} \quad (17.9)$$

Решая систему уравнений (17.9) и подставляя коэффициент  $c_3$  в (17.5), получаем следующий результат:

$$D = \frac{4k^2 q^2}{(k^2 - q^2)^2 \sin^2 aq + 4k^2 q^2}. \quad (17.10)$$

Если полная энергия  $E$  меньше высоты потенциального барьера ( $E < U_0$ ), то  $q$  — чисто мнимая величина. Коэффициент прохождения получается в этом случае заменой  $q \rightarrow i|q|$  в формуле (17.10):

$$D = \frac{4k^2 |q|^2}{(k^2 + |q|^2)^2 \sin^2 a|q| + 4k^2 |q|^2}. \quad (17.11)$$

Макроскопическим условиям движения соответствует огромное значение величины  $a|q|$  и близкое к нулю значение коэффициента прохождения:

$$D \approx \frac{4k^2 |q|^2}{(k^2 + |q|^2)^2} e^{-2a|q|} \sim e^{-2a|q|} \approx 0. \quad (17.12)$$

В согласии с классическим результатом барьер становится практически «непроницаемым» в случае  $E < U_0$ . Заметим, что основ-

ной эффект в формуле (17.12) дает экспоненциальный множитель, поэтому в квазиклассическом пределе имеет место соотношение:

$$D \sim e^{-2a|q|} \ll 1. \quad (17.13)$$

Формулу (17.13) можно переписать в следующем виде:

$$D \sim \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_0^a V \sqrt{2m(U-E)} dx \right]. \quad (17.14)$$

В § 27 будет показано, что аналогичное выражение справедливо для слабо проницаемых барьеров любой формы.

### Задачи к главе 3

3.1. Определить распределение вероятности различных значений импульса для основного состояния частицы, движущейся в «ящике» размерами  $a \times b \times c$  (см. § 13).

Решение. Волновая функция в импульсном представлении имеет вид:

$$\Psi_0(p) = \int_0^a dx \int_0^b dy \int_0^c dz \frac{e^{-ipr/\hbar}}{\sqrt{\pi^3 \hbar^3 abc}} \sin \frac{\pi x}{a} \cdot \sin \frac{\pi y}{b} \cdot \sin \frac{\pi z}{c}.$$

Вычисляя интеграл и возводя его модуль в квадрат, получим для плотности вероятности выражение:

$$\rho(p) = \frac{(4\pi\hbar^3)^3 abc \cos^2 \frac{p_x a}{2\hbar} \cdot \cos^2 \frac{p_y b}{2\hbar} \cdot \cos^2 \frac{p_z c}{2\hbar}}{(p_x^2 a^2 - \pi^2 \hbar^2) (p_y^2 b^2 - \pi^2 \hbar^2) (p_z^2 c^2 - \pi^2 \hbar^2)}.$$

3.2. Найти уровни энергии частицы в одномерной потенциальной яме вида:

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & \text{для } x < 0 \text{ (область I),} \\ 0 & \text{для } 0 < x < a \text{ (область II),} \\ U_0 & \text{для } x > a \text{ (область III).} \end{cases}$$

Решение. В каждой из трех областей волновая функция имеет следующий вид:

$$\Psi_I(x) = c_1 e^{i\kappa x}, \quad \Psi_{II}(x) = c_2 \sin(kx + \delta), \quad \Psi_{III}(x) = c_3 e^{-i\kappa x}.$$

Здесь  $\kappa = \sqrt{2m(U_0 - E)/\hbar}$ ,  $k = \sqrt{2mE/\hbar}$ , причем  $E < U_0$ . Условие непрерывности  $\Psi'/\Psi$  на границах  $x = 0$ ,  $a$  дает уравнения:

$$k \operatorname{ctg} \delta = \kappa, \quad k \operatorname{ctg}(ka + \delta) = -\kappa.$$

Исключив  $\delta$ , получим трансцендентное уравнение для уровней энергии  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ :

$$\arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}} = \frac{\pi(n+1) - ka}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Это уравнение имеет, по крайней мере, одно решение. Значит, в одномерной потенциальной яме всегда имеется уровень энергии, на котором находится частица.

**3.3. Определить минимальную энергию линейного осциллятора с помощью соотношения неопределенностей.**

**Решение.** Для среднего значения энергии осциллятора можно записать соотношение:

$$\bar{E} = \frac{\bar{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \bar{x}^2 \geq \frac{(\Delta p)^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (\Delta x)^2.$$

Учитывая, что  $\Delta x = \hbar/2\Delta p$ , получаем:

$$\bar{E} \geq \frac{(\Delta p)^2}{2m} + \frac{m\omega^2\hbar^2}{8(\Delta p)^2}.$$

Определяя минимальное значение средней энергии как функции от  $\frac{(\Delta p)^2}{2m}$ , находим:

$$(\bar{E})_{\min} \geq \frac{\hbar\omega}{2}.$$

**3.4. Найти коэффициент отражения от потенциального барьера вида:**

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{для } x < 0 \text{ (область I),} \\ U_0 & \text{для } x > 0 \text{ (область II).} \end{cases}$$

**Решение.** Волновые функции в указанных двух областях можно записать так:

$$\Psi_I(x) = e^{ikx} + ce^{-ikx}, \quad \Psi_{II}(x) = be^{iqx},$$

где  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ ,  $q = \sqrt{2m(E-U_0)}/\hbar$ .

Коэффициенты  $b$ ,  $c$  определяются из условий «сшивания» в точке  $x=0$  функции  $\Psi$  и ее производной  $\Psi'$ :

$$1 + c = b, \quad k(1 - c) = qb.$$

Отсюда находим:

$$b = \frac{2k}{k+q}, \quad c = \frac{k-q}{k+q}, \quad R = |c|^2 = \left| \frac{k-q}{k+q} \right|^2.$$

При  $E < U_0$ ,  $q = i|q|$  коэффициент отражения  $R$  обращается в единицу.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Давыдов. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.

## СВЯЗАННОЕ СОСТОЯНИЕ ДВУХ ЧАСТИЦ

•

## § 18. РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРЕМЕННЫХ В УРАВНЕНИИ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ ДВУХ ЧАСТИЦ

В данной главе мы переходим к изучению движения двух частиц с произвольными спинами  $s_1$  и  $s_2$ , взаимодействующих по закону

$$U(r) \equiv U(|\mathbf{r}^{(2)} - \mathbf{r}^{(1)}|) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} 0, \quad (18.1)$$

где  $\mathbf{r}^{(1)} = \{x^{(1)}, y^{(1)}, z^{(1)}\}$  и  $\mathbf{r}^{(2)} = \{x^{(2)}, y^{(2)}, z^{(2)}\}$  — радиус-векторы 1-й и 2-й частиц;  $r$  — расстояние между частицами. Потенциал (18.1) зависит только от взаимного расстояния двух частиц, поэтому называется *центрально-симметрическим*.

Функция Гамильтона двух частиц в нерелятивистском приближении равна сумме кинетических энергий  $[p^{(1)}]^2/2m_1$ ,  $[p^{(2)}]^2/2m_2$  и потенциальной энергии (18.1). Соответствующий оператор

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \Delta_1}{2m_1} - \frac{\hbar^2 \Delta_2}{2m_2} + U(r) \quad (18.2)$$

содержит дифференцирование по координатам первой и второй частиц в лапласианах  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ . В качестве независимых переменных удобно принять положение центра инерции и взаимное расстояние частиц:

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}^{(1)} + m_2 \mathbf{r}^{(2)}}{m_1 + m_2}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}^{(2)} - \mathbf{r}^{(1)}. \quad (18.3)$$

Оператор (18.2) в новых переменных выражается через лапласианы  $\Delta_R$  и  $\Delta$  по компонентам векторов  $\mathbf{R} = \{X, Y, Z\}$  и  $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \Delta_R}{2(m_1 + m_2)} - \frac{\hbar^2 \Delta}{2m_{12}} + U(r), \quad (18.4)$$

где

$$m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (18.5)$$

Он распадается на сумму двух независимых частей

$$\hat{H}_R = -\frac{\hbar^2 \Delta_R}{2(m_1 + m_2)}, \quad (18.6)$$

$$\hat{H}_{\text{ц.и.}} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m_{12}} + U(r), \quad (18.7)$$

которые описывают соответственно движение центра инерции и относительное движение частиц в системе центра инерции. В соответствии с этим можно искать волновую функцию в виде произведения:

$$\Psi_A(\mathbf{r}^{(1)}, \sigma^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \sigma^{(2)}) = \Phi_A(\mathbf{R}) \Psi_A(\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}) \Psi_A(\mathbf{r}). \quad (18.8)$$

Первый множитель в (18.8) является собственной функцией оператора (18.6) и описывает движение рассматриваемой физической системы как свободное движение частицы с суммарной массой  $(m_1 + m_2)$  и импульсом  $\mathbf{P}$ :

$$\Phi_A(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{P}\mathbf{R}/\hbar}. \quad (18.9)$$

Индекс состояния  $A$  для этого множителя эквивалентен совокупности трех проекций полного импульса  $\mathbf{P} = \{P_x, P_y, P_z\}$ .

Второй множитель в (18.8) является спиновой частью волновой функции и, в свою очередь, может быть записан в виде произведения спиновых амплитуд 1-й и 2-й частиц (см. § 3):

$$\Psi_A(\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}) = \langle \sigma^{(1)} | S_z^{(1)} \rangle \langle \sigma^{(2)} | S_z^{(2)} \rangle. \quad (18.10)$$

Индексом состояния функции (18.10) является совокупность проекций спинов  $S_z^{(1)}$  и  $S_z^{(2)}$  1-й и 2-й частиц. Для описания спинового состояния можно выбрать также другую функцию, соответствующую определенному полному спину  $\mathbf{S}$ , как это указано в § 10.

Третий множитель в (18.8) описывает относительное движение частиц как движение некоторой фиктивной частицы с приведенной массой (18.5) в центрально-симметрическом поле (18.1). Волновая функция относительного движения удовлетворяет уравнению Шредингера:

$$\hat{H}_{\text{ц.и.}} \Psi_A(\mathbf{r}) = E_{\text{ц.и.}} \Psi_A(\mathbf{r}), \quad (18.11)$$

где

$$E_{\text{ц.и.}} = E - \frac{P^2}{2(m_1 + m_2)}. \quad (18.12)$$

Пользуясь движущейся системой координат с началом в центре инерции (система центра инерции), удобно перейти к сферическим координатам  $r, \theta, \phi$ . Тогда

$$\hat{H}_{\text{ц.и.}} = -\frac{\hbar^2}{2m_{12}} \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m_{12}r^2} + U(r), \quad (18.13)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\hat{L}_z^2}{\sin^2 \theta}, \quad (18.14)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (18.15)$$

Кроме того, нужно подставить  $E_{\text{ц.и.}} = E$  в (18.11).

Из формул (18.13)–(18.15) видно, что операторы  $\hat{H}_{\text{ц.и.}}$ ,  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\hat{L}_z$  попарно коммутируют. Поэтому соответствующие физические переменные  $E$ ,  $\mathbf{L}^2$  и  $L_z$  можно выбрать для описания относительного движения частиц. Другими словами, можно потребовать, чтобы  $\Psi_A(\mathbf{r})$  была одновременно собственной функцией операторов энергии, квадрата момента импульса и его проекции:

$$\Psi_A(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | E, \mathbf{L}^2, L_z \rangle. \quad (18.16)$$

В этом случае полный набор, описывающий движение двух частиц, содержит следующие физические переменные:

$$P_x, P_y, P_z, S_z^{(1)}, S_z^{(2)}, E, \mathbf{L}^2, L_z. \quad (18.17)$$

Учитывая все это, запишем уравнение (18.11) в виде:

$$\left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{2m_{12}}{\hbar^2} \left[ E - U(r) - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m_{12}r^2} \right] \right\} \Psi_A(\mathbf{r}) = 0. \quad (18.18)$$

Для решения уравнения сделаем подстановку:

$$\Psi_A(\mathbf{r}) = R_A(r) Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (18.19)$$

Здесь  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ —собственные функции операторов  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и  $\hat{L}_z$  с собственными значениями  $\hbar^2 l(l+1)$  и  $\hbar m$ , полученные ранее при рассмотрении пространственного ротатора (см. § 16). При этом уравнение для волновой функции относительного движения переходит в одномерное уравнение для радиальной функции  $R_A(r)$ :

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r R_A(r) + \frac{2m_{12}}{\hbar^2} \left[ E - U(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_{12}r^2} \right] R_A(r) = 0. \quad (18.20)$$

В данной главе рассмотрим уравнение (18.20) для отрицательных энергий  $E < 0$ , что соответствует решению задачи о связанным состоянии двух частиц с энергией связи

$$e = -E. \quad (18.21)$$

Волновая функция  $\Psi_A(\mathbf{r})$  описывает при этом финитное движение. Поэтому она может быть нормирована, как обычно, на единицу условием

$$\int |\Psi_A(\mathbf{r})|^2 dV = \int |R_A(r)|^2 r^2 dr = 1. \quad (18.22)$$

Радиальная функция и энергия связи зависят от числа  $l$ , которое явно входит в уравнение (18.20). При заданном  $l$  уравнение может иметь несколько решений, которые мы будем отличать друг от друга с помощью некоторого целого числа  $n = 1, 2, \dots$ , называемого *главным квантовым числом*. В соответствии с принятыми ранее обозначениями будем писать квантовые числа  $n, l, m$

в качестве индексов волновой функции вместо физических переменных  $E$ ,  $\mathbf{L}^2$ ,  $L_z$ :

$$\Psi_A(r) \equiv \Psi_{n, l, m}(r), \quad R_A \equiv R_{n, l}(r).$$

Состояния, соответствующие разным значениям момента импульса, обозначают иногда с помощью латинских букв следующим образом:

Таблица 3

$l$	0	1	2	3	4	5	6	7 ...
	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$	$i$	$k$ ...

Это спектроскопические обозначения состояний с определенными орбитальными моментами. Так, состояние с нулевым моментом импульса  $l=0$  называют  $s$ -состоянием и т. д. Энергия связанных состояний (уровень энергии) является в общем случае функцией двух квантовых чисел  $n$  и  $l$ :  $E \equiv E(n, l) \equiv E_{n, l}$ .

Ясно, что поставленная задача имеет решение только для случая, когда эффективное взаимодействие между частицами сводится к притяжению. Как будет показано ниже, связанные состояния отсутствуют не только в случае отталкивания ( $U(r) > 0$ ), но и в случае недостаточно сильного притяжения между частицами.

### § 19. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАДИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ СВЯЗАННОГО СОСТОЯНИЯ

Вместо радиальной функции  $R_A(r)$  удобно рассматривать функцию

$$\Phi(r) = r R_A(r), \quad (19.1)$$

так как она удовлетворяет уравнению, которое формально совпадает с одномерным уравнением Шредингера

$$\Phi''(r) + \frac{2m_{12}}{\hbar^2} \left[ E - U(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_{12}r^2} \right] \Phi(r) = 0 \quad (19.2)$$

для движения фиктивной частицы с приведенной массой  $m_{12}$  в потенциальном поле

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_{12}r^2}. \quad (19.3)$$

Второе слагаемое в (19.3) имеет смысл «центробежной» энергии. Наличие этого слагаемого обусловлено тем, что мы фактически рассматриваем движение вдоль радиальной оси  $r$  во вращающейся системе координат.

Область  $r < 0$  должна быть «запрещенной» для рассматриваемого одномерного движения, так как переменная  $r$  определена

только на положительной полуоси. Отсюда следует граничное условие

$$\varphi(0) = 0, \quad (19.4)$$

которое будет выполняться, если формально доопределить потенциал  $U(r)$  в области  $r < 0$  следующим образом:

$$U(r) = \infty \quad (r < 0). \quad (19.5)$$

Потенциал такого типа был рассмотрен в § 14, поэтому можно воспользоваться полученными ранее результатами. После замены  $x \rightarrow r$ ,  $m \rightarrow m_{12}$  волновая функция  $\Psi(x)$  должна совпадать с функцией (19.1) при  $l = 0$  для случая прямоугольного потенциала взаимодействия двух частиц

$$U(r) = \begin{cases} -U_0 & \text{для } 0 < r < a, \\ 0 & \text{для } r > a. \end{cases} \quad (19.6)$$

Следовательно, волновая функция относительного движения при таком потенциале имеет в основном состоянии вид:

$$\Psi_0(r) = \begin{cases} c_1 \frac{\sin k_0 r}{r} & \text{для } 0 \leq r \leq a, \\ c_2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} & \text{для } r \geq a. \end{cases} \quad (19.7)$$

Коэффициенты  $c_1$ ,  $c_2$  и энергия  $E$  определяются из условия «сшивания» при  $r = a$  и условия нормировки, как это указано в § 14. Количество связанных состояний двух частиц определяется глубиной и шириной потенциальной ямы (19.6). Если притягивающее взаимодействие недостаточно эффективно (небольшая глубина или небольшая ширина ямы), то связанное состояние двух частиц вообще отсутствует. Это является важным качественным результатом квантовой механики для произвольных потенциалов.

Рассмотрим общие асимптотические свойства радиальной функции при  $r \rightarrow 0$  и  $r \rightarrow \infty$  для произвольных потенциалов  $U(r)$ , которые убывают достаточно быстро на бесконечности (*короткодействующие потенциалы*) и подчиняются условию

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 U(r) = 0. \quad (19.8)$$

На больших расстояниях можно пренебречь эффективным потенциалом (19.3) в уравнении (19.2). Тогда

$$\varphi''(r) - \kappa^2 \varphi(r), \quad \kappa = \sqrt{2m_{12}|E|/\hbar}. \quad (19.9)$$

Отсюда следует (ср. § 14), что

$$\varphi(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} \text{const.} e^{-\kappa r},$$

$$R_{n, l}(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} \text{const.} \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (19.10)$$

Асимптотика волновой функции будет иметь другой вид, если потенциал  $U(r)$  убывает на больших расстояниях медленнее, чем  $1/r^2$  (*длиннодействующее взаимодействие*). Для длиннодействующих потенциалов в отличие от короткодействующих всегда имеется бесконечное количество связанных состояний, причем существуют состояния со сколь угодно малыми энергиями связи.

Докажем это для потенциалов с асимптотическим поведением

$$U(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} -\frac{\text{const}}{r^s}, \quad s < 2. \quad (19.11)$$

Для этого рассмотрим волновой пакет в виде шарового слоя большого радиуса  $r$  и толщины  $\Delta r \ll r$ . Неопределенность импульса в таком пакете по порядку величины равна  $\hbar/\Delta r$ , а среднее значение кинетической энергии определяется выражением  $\hbar^2/m_{12}(\Delta r)^2$ ; потенциальная энергия  $\sim \text{const}/r^s$ . Будем увеличивать одновременно  $\Delta r$  и  $r$  так, чтобы  $\Delta r$  росло пропорционально  $r$ . При достаточно больших  $r$  средняя энергия

$$\bar{E} \approx \frac{\hbar^2}{m_{12}(\Delta r)^2} - \frac{\text{const}}{r^s}$$

станет отрицательной. Отсюда следует, что возможны стационарные состояния с отрицательной энергией, в которых частица находится на сколь угодно больших расстояниях. Значит, эти состояния сколь угодно близки к состояниям инфинитного движения, поэтому имеют почти нулевое значение энергии связи. Таким образом, в случае длиннодействующего потенциала имеется бесконечное количество уровней энергии, сгущающихся по направлению к уровню  $E=0$ . Важнейшим потенциалом такого типа является кулоновский потенциал  $U(r)=\text{const}/r$ , который будет подробно рассмотрен в следующем параграфе.

Перейдем теперь к рассмотрению поведения волновой функции при малых  $r$ , когда в уравнении (19.2) можно пренебречь потенциалом  $U(r)$  и энергией  $E$ . Асимптотическое уравнение

$$\Phi''(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \Phi(r) = 0 \quad (19.12)$$

имеет решение в виде:

$$\Phi(r) = \text{const} \cdot r^k. \quad (19.13)$$

Степень  $k$  определяется из квадратного уравнения

$$k(k-1) - l(l+1) = 0,$$

которое получается в результате подстановки (19.13) в (19.12). Получаем:

$$k = -l \text{ или } l+1.$$

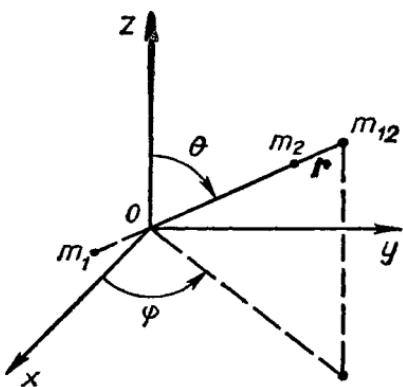


Рис. 21. Сферические координаты для задачи о движении двух частиц в системе центра инерции.

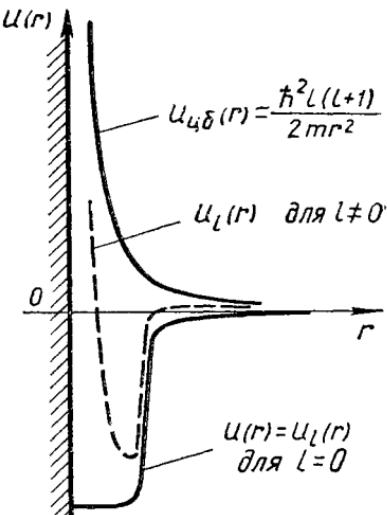


Рис. 22. Эффективный потенциал  $U_l(r)$  для относительного движения двух частиц с заданным орбитальным моментом количества движения  $l$ .

Решение с  $k = -l$  не удовлетворяет граничному условию (19.4), поэтому остается лишь решение с  $k = l + 1$ :

$$\begin{aligned} \Phi(r) &\xrightarrow[r \rightarrow 0]{} \text{const} \cdot r^{l+1}, \\ R_{n, l}(r) &\xrightarrow[r \rightarrow 0]{} \text{const} \cdot r^l. \end{aligned} \quad (19.14)$$

Отсюда видно, что вероятность обнаружить относительное расстояние между частицами вблизи значения  $r = 0$  отлична от нуля только в  $s$ -состоянии ( $l = 0$ ). Вероятность обнаружить две частицы на расстоянии, которое лежит между  $r$  и  $r + dr$  независимо от значения углов  $\theta, \phi$  (рис. 21), определяется величиной

$$r^2 R_{n, l}^2(r) \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} \text{const} \cdot r^{2l+2}, \quad (19.15)$$

которая тем быстрее стремится к нулю при  $r \rightarrow 0$ , чем больше значение момента импульса. Этот результат является следствием возрастания отталкивающего центробежного потенциала при увеличении  $l$ , из-за чего эффективная область притяжения сдвигается в сторону больших значений  $r$  (рис. 22).

На рисунке 23 показано качественное поведение радиальных функций, вытекающее из формул (19.10) и (19.14). Пунктиром показана функциональная зависимость в области промежуточных значений  $r$  для низших энергетических состояний при заданном  $l$ . Для более высоких уровней энергии (большее значение числа  $n$ )

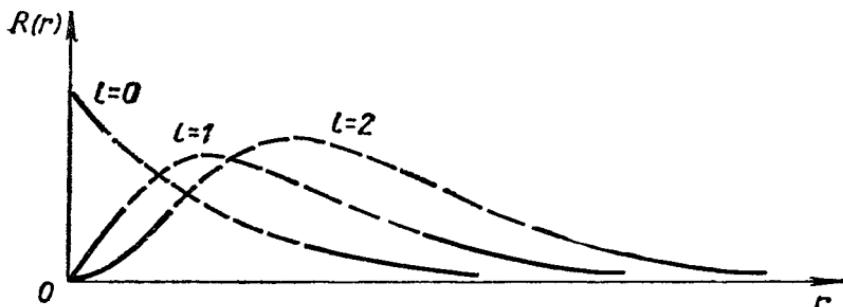


Рис. 23. Качественное поведение радиальных функций связанного состояния двух частиц.

функции  $R_{n,l}(r)$  имеют осциллирующее поведение. В согласии с осцилляционной теоремой число нулей радиальной функции увеличивается на единицу при увеличении числа  $n$  на единицу.

## § 20. АТОМ ВОДОРОДА

Основой всей атомной физики является кулоновское взаимодействие

$$U(r) = \frac{q_1 q_2}{r}, \quad (20.1)$$

где  $q_1$  и  $q_2$  — электрические заряды 1-й и 2-й частиц. Потенциал (20.1) с большой точностью описывает взаимодействия между электронами и ядрами, входящими в состав атомов и молекул<sup>1</sup>. Полученные в § 18, 19 формулы могут быть непосредственно применены к простейшему атому — атому водорода, который является связанным состоянием электрона (спин  $s_2 \equiv s_e = \frac{1}{2}$ , масса  $m_2 \equiv m_e$ ) и протона (спин  $s_1 \equiv s_p = \frac{1}{2}$ , масса  $m_1 \equiv m_p$ ). Из-за большого различия масс электрона и протона их центр инерции практически совпадает с положением центра протона, а вектор  $\mathbf{r}$  — с положением электрона. По этой причине будем говорить об амплитуде относительного движения  $\Psi_A(\mathbf{r})$  просто как о волновой функции электрона. Эффект движения ядра учитывается тем, что вместо массы электрона в формулы входит приведенная масса, немного отличающаяся от массы электрона:

$$m_{12} = \frac{m_2}{1 + m_2/m_1} = \frac{m_e}{1 + 1/1836} \approx m_e. \quad (20.2)$$

Уравнение (18.20) для радиальной функции электрона в атоме водорода можно исследовать аналогично уравнению (15.5) для линейного осциллятора. Сначала запишем его в безразмерном виде:

<sup>1</sup> Отклонение от кулоновского взаимодействия обусловлено неточечностью электронов и ядер и релятивистскими поправками.

$$\frac{d^2}{d\rho^2} R_A + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} R_A - \left[ \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} + \epsilon \right] R_A = 0, \quad (20.3)$$

где величины  $\rho$  и  $\epsilon$  — это расстояние  $r$  и энергия связи —  $E$ , измеренные в следующих атомных единицах:

$$r_B = \frac{\hbar^2}{m_{12}e^2} = 0,53 \text{ \AA}, \quad E_R = \frac{m_{12}e^4}{2\hbar^2} = 13,6 \text{ эв}. \quad (20.4)$$

Здесь  $e$  — атомная единица заряда (заряд электрона в системе СГСЕ). Атомную единицу длины  $r_B$  называют *боровским радиусом*, а атомную единицу энергии  $E_R$  — *ридбергом*<sup>1</sup>.

При малых  $\rho$  функция  $R_A(\rho)$  в соответствии с (19.14) пропорциональна  $\rho^l$ . При больших  $\rho$  в уравнении (20.3) можно опустить члены, пропорциональные  $1/\rho$  и  $1/\rho^2$ . Тогда получаем:

$$R_A'' - \epsilon R_A = 0, \quad R_A = \text{const} \cdot e^{-\sqrt{\epsilon}\rho}.$$

Выделим теперь асимптотические множители. Для этого сделаем подстановку

$$R_A = \rho^l e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} L(\rho). \quad (20.5)$$

Мы приходим к следующему уравнению для функции  $L(\rho)$ :

$$\rho L'' + 2(l+1 - \sqrt{\epsilon}\rho) L' + 2[1 - \sqrt{\epsilon}(l+1)] L = 0. \quad (20.6)$$

Его решение можно искать в виде степенного ряда:

$$L = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k. \quad (20.7)$$

Подставляя (20.7) в (20.6), получим рекуррентное соотношение для коэффициентов разложения  $c_k$ :

$$\sum_k k(k+2l+1) c_k \rho^{k-1} + \sum_k 2[1 - \sqrt{\epsilon}(l+1+k)] c_k \rho^k = 0,$$

$$c_{k+1} = \frac{2(k+l+1 - 1/\sqrt{\epsilon})}{(k+1)(k+2l+2)} \sqrt{\epsilon} c_k. \quad (20.8)$$

Если ряд (20.7) содержит бесконечное количество членов, то предел отношения соседних коэффициентов при  $k \rightarrow \infty$

$$c_{k+1}/c_k \rightarrow 2\sqrt{\epsilon}/k$$

совпадает с таким же пределом отношения соседних коэффициентов в разложении

$$e^{2\sqrt{\epsilon}\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\sqrt{\epsilon})^k}{k!} \rho^k.$$

<sup>1</sup> Строго говоря, указанные названия употребляют для величин, которые получаются из (20.4) заменой  $m_{12} \rightarrow m_e$ .

Это приводит к неправильному асимптотическому поведению радиальной функции

$$R_A \sim \rho^l e^{-V/\epsilon} e^{2V/\epsilon} \sim \rho^l e^{V/\epsilon} \rightarrow \infty \text{ при } \rho \rightarrow \infty.$$

Физическое решение должно иметь убывающую асимптотику. Поэтому ряд (20.7) при каком-то максимальном значении

$$k = k_{\max} = n_r \geq 0$$

должен обрываться. Функция  $L(\rho)$  должна при этом стать полиномом  $n_r$ -ой степени. Для этого необходимо, чтобы выполнялось условие

$$\frac{1}{V/\epsilon} = n_r + l + 1 = n, \quad (20.9)$$

при котором имеет место квантование энергии:

$$E = -E_R \epsilon = -\frac{E_R}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots. \quad (20.10)$$

Целое число  $n$ , называют *радиальным квантовым числом* — оно совпадает с числом нулей в значении радиальной функции. Главное квантовое число  $n$  полностью определяет уровни энергии, которые оказываются вырожденными по числу  $l = 0, 1, \dots, n-1$ . Совпадение уровней энергии у состояний с разными значениями орбитального момента называют *случайным вырождением* (оно имеет место только для кулоновского потенциала). Уровни энергии обычно изображают с помощью показанной на рисунке 24 диаграммы и обозначают числом  $n$  и буквами  $s, p, \dots$ , введенными в § 18 вместо числа  $l$ .

Каждому значению числа  $l$  соответствует  $(2l+1)$  разных состояний, отличающихся проекциями орбитального момента

импульса  $L_z = \hbar m$ . Поэтому кратность вырождения кулоновского уровня энергии по квантовым числам орбитального момента равна:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (20.11)$$

Кроме вырождения по пространственным переменным, имеется обычное для нерелятивистской теории вырождение по проекциям спинов протона и электрона:

$$\sigma_p = \pm \frac{1}{2}, \quad \sigma_e = \pm \frac{1}{2}.$$

Рис. 24. Схема уровней энергии атома водорода.

Таким образом, каждому уровню энергии атома водорода соответствует  $4n^2$  разных состояний, отличающихся разными значениями переменных

$$l, m, \sigma_p, \sigma_e. \quad (20.12)$$

Бесконечное множество энергетических уровней расположено в интервале от  $-13,6 \text{ эв}$  до 0. Расстояние между двумя последовательными уровнями уменьшается с увеличением  $n$  в соответствии с формулой (20.10). Уровни сгущаются по мере приближения к значению  $E = 0$ , с которого начинается непрерывная часть энергетического спектра  $E > 0$ .

Выпишем, наконец, некоторые волновые функции атома водорода:

$$\Psi_{1,0,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} e^{-r/r_B}, \quad (20.13)$$

$$\Psi_{2,0,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{8\pi r_B^3}} \left(1 - \frac{r}{2r_B}\right) e^{-r/2r_B}, \quad (20.14)$$

$$\Psi_{2,1,m}(r) = \frac{r}{2\sqrt{6r_B^5}} e^{-r/2r_B} \cdot \begin{cases} i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta & \text{для } m=0, \\ \mp i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} & \text{для } m=\pm 1. \end{cases} \quad (20.15)$$

Радиальные функции (рис. 25 и 26) построены с помощью рекуррентного соотношения (20.8) и нормировочного условия (18.22), а зависимость от углов  $\theta, \phi$  задана с помощью формул (16.18).

## § 21. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА АТОМА ВОДОРОДА

Говоря о пространственной структуре микрочастицы, имеют в виду те ее свойства, которые связаны с протяженностью в пространстве. Важным свойством реального материального объекта является то, что его вещества можно обнаружить лишь в форме определенных микрочастиц. Классическая модель непрерывно распределенного в пространстве вещества является абстракцией, которая имеет смысл только в макроскопических условиях измерения. Вещество атома водорода обычно обнаруживают в виде электрона и протона. Это и дает основание сделать вывод о том, что атом водорода состоит из протона и электрона. Остается поставить вопрос о вероятности найти указанные составные части атома водорода на определенном расстоянии друг от друга. Ответ на этот вопрос дается квантовой механикой с помощью функции

$$\rho(r) = |\Psi_A(r)|^2. \quad (21.1)$$

Тяжелый протон можно считать покоящимся в начале координат, поэтому функция (21.1) практически совпадает с плотностью ве-

роятности обнаружить электрон в точке  $\mathbf{r}$ . Ее удобно изображать с помощью модели «электронного облака», как показано на рисунке 27. Плотность электронного облака на рисунках пропорциональна функции (21.1). Электронное облако можно интерпретировать как усредненное распределение вещества, которое мы обнаружили бы при наблюдении большого количества одинаковых атомов. Указанная интерпретация дает наглядную картину строения атома водорода в духе классической модели непрерывно распределенного в пространстве вещества.

Учитывая, что электроны обладают не только массой, но и электрическим зарядом  $-e$ , можно интерпретировать электронное облако и как усредненное значение плотности электрического заряда

$$\overline{\rho_{\text{эл}}} = -e |\Psi_A(\mathbf{r})|^2. \quad (21.2)$$

Функция (21.2) может быть использована при изучении электромагнитных свойств атома методами классической электродинамики. Нужно учесть при этом, что пространственное движение электрона эквивалентно наличию электрического тока. Усредненную плотность электрического тока можно получить из плотности потока вероятности (11.9) умножением на заряд электрона:

$$\overline{\mathbf{j}_{\text{эл}}} = -e \frac{i\hbar}{2m_e} [\Psi_A \nabla \Psi_A^* - \Psi_A^* \nabla \Psi_A]. \quad (21.3)$$

В  $s$ -состояниях (нулевой орбитальный момент) пространственное распределение электронного облака сферически симметрично и изменяется только в радиальном направлении. На рисунках

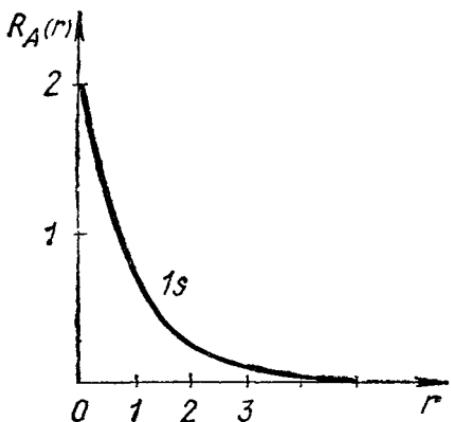


Рис. 25. Радиальная часть волновой функции атома в основном состоянии. Расстояние  $r$  дано в атомных единицах длины.

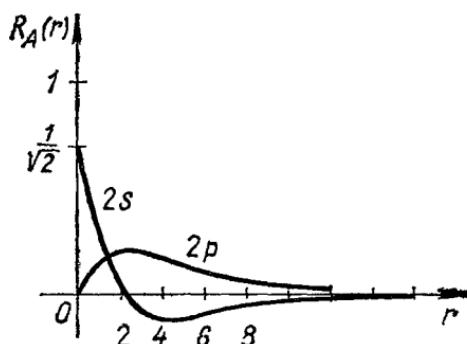


Рис. 26. Радиальная часть волновой функции атома водорода в 2s-2p-состояниях. Расстояние  $r$  дано в атомных единицах длины.

25, 26 показаны графики радиальных функций для 1s- и 2s-состояний. Им соответствуют распределения электронного облака, показанные на рисунке 27, *a*, *b* (см. вклейку). В состояниях с более высоким значением орбитального момента пространственное распределение задается наложением радиального распределения и углового распределения от квадрата модуля шаровой функции  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ . В любом случае пространственное распределение не зависит от азимутального угла  $\phi$ , т. е. имеет азимутальную симметрию (см. § 16).

В возбужденных состояниях ( $n \geq 2$ ) пространственные распределения имеют узловые поверхности, на которых плотность вероятности обращается в нуль. В *s*-состоянии имеется  $n-1$  сферических узловых поверхностей, поэтому электронное облако состоит из сферических слоев. Например, в 2s-состоянии имеется одна сферическая узловая поверхность на расстоянии  $r = 2r_B$  (см. рис. 26 и 27).

В *p*-состояниях пространственные распределения зависят от проекций момента импульса  $m$ . При  $m=0$  узловая поверхность обусловлена множителем

$$|Y_{1,0}(\theta, \phi)|^2 \sim \cos^2 \theta \quad (21.4)$$

и совпадает с координатной плоскостью *xy* (см. рис. 18*a* и 27*a*). При  $m=\pm 1$  имеется узловая линия, совпадающая с координатной осью *z* и обусловленная множителем

$$|Y_{1,1}(\theta, \phi)|^2 \sim \sin^2 \theta \quad (21.5)$$

(см. рис. 18*b* и 27*b*).

В состояниях с более высокими значениями орбитального момента бывают также конические узловые поверхности из-за нулей шаровых функций при некоторых промежуточных значениях полярного угла  $0 < \theta < \pi/2$ .

Рассмотрим подробнее основное состояние атома водорода, для которого электронное облако изображается функцией

$$\rho_0(r) = \frac{1}{\pi r_B^3} e^{-2r/r_B}. \quad (21.6)$$

Плотность вероятности достигает максимума в центре атома и монотонно убывает при удалении от центра. Такая картина строения атома резко отличается от модели Резерфорда—Бора, согласно которой электрон должен находиться на круговой орбите радиуса  $r_B$ . Кроме того, она показывает, что вообще нельзя ввести строгое количественное определение радиуса и размера атома. Действительно, радиусом материального объекта мы называем обычно максимальное расстояние от центра, на котором можно обнаружить вещество (в данном случае—электрон). Но такое расстояние для атома водорода равно бесконечности, так как радиальные функции асимптотически приближаются к нулю.

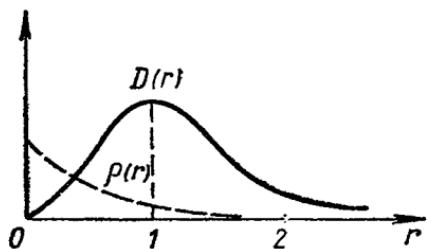


Рис. 28. Радиальная плотность вероятности  $D(r)$  атома водорода в основном состоянии. Пунктиром показана плотность вероятности  $p(r)$ . Расстояние  $r$  дано в атомных единицах длины.

ними характеристиками любого материального объекта.

Представляет интерес так называемая *радиальная плотность вероятности* — плотность вероятности обнаружить электрон на заданном расстоянии  $r$  (независимо от пространственных углов). Она получается интегрированием функции (21.1) по шаровому слою и равна:

$$D(r) = \frac{d\omega}{dr} = r^2 R_A^2(r). \quad (21.7)$$

На рисунке 28 показана радиальная плотность вероятности для основного состояния. Она имеет максимум при  $r = r_B$  в отличие от пространственной плотности вероятности (21.6), имеющей максимум в центре атома.

## § 22. СПИНОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В АТОМЕ ВОДОРОДА

До сих пор мы рассматривали движение частиц в нерелятивистском приближении, считая, что их взаимодействие не зависит от спинов. В релятивистской теории гамильтониан является оператором, действующим на спиновые переменные. При этом спиновые переменные перестают быть независимыми от пространственных и их нельзя отделить друг от друга, как это было сделано в § 3. Релятивистское взаимодействие в атомах является лишь небольшой поправкой к кулоновскому; однако оно представляет значительный интерес как для теории, так и для эксперимента в области физики микромира.

Качественное исследование указанных эффектов можно выполнить в рамках квантовомеханического формализма без привлечения сложной релятивистской методики. Рассмотрим дополнительное взаимодействие в атоме водорода, связанное с наличием спиновых моментов у электрона и ядра. Моменты количества движения, являясь механическими характеристиками, не взаимодействуют непосредственно друг с другом. Однако вместе со

Тогда остается принять в качестве радиуса атома расстояние, до которого распространяется основная часть электронного облака. Исходя из подобного определения, можно лишь утверждать, что размеры атома водорода по порядку величины равны боровскому радиусу  $r_B = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Таким образом, понятие радиуса атома является условным в отличие от энергии и момента импульса, которые являются точными внутренними характеристиками любого материального объекта.

Представляет интерес так называемая *радиальная плотность вероятности* — плотность вероятности обнаружить электрон на заданном расстоянии  $r$  (независимо от пространственных углов). Она получается интегрированием функции (21.1) по шаровому слою и равна:

$$D(r) = \frac{d\omega}{dr} = r^2 R_A^2(r). \quad (21.7)$$

## § 22. СПИНОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В АТОМЕ ВОДОРОДА

До сих пор мы рассматривали движение частиц в нерелятивистском приближении, считая, что их взаимодействие не зависит от спинов. В релятивистской теории гамильтониан является оператором, действующим на спиновые переменные. При этом спиновые переменные перестают быть независимыми от пространственных и их нельзя отделить друг от друга, как это было сделано в § 3. Релятивистское взаимодействие в атомах является лишь небольшой поправкой к кулоновскому; однако оно представляет значительный интерес как для теории, так и для эксперимента в области физики микромира.

Качественное исследование указанных эффектов можно выполнить в рамках квантовомеханического формализма без привлечения сложной релятивистской методики. Рассмотрим дополнительное взаимодействие в атоме водорода, связанное с наличием спиновых моментов у электрона и ядра. Моменты количества движения, являясь механическими характеристиками, не взаимодействуют непосредственно друг с другом. Однако вместе со

спиновым моментом любая частица имеет собственный магнитный момент

$$\mu_s = g_s S,$$

где  $g_s$  — гиromагнитное отношение. Движение электрически заряженной частицы эквивалентно наличию электрического тока и связанного с ним дополнительного (орбитального) магнитного момента

$$\mu_L = g_L L$$

(см. задачу 4.4). В соответствии с законами электродинамики два произвольных магнитных момента взаимодействуют друг с другом, причем энергия этого взаимодействия определяется формулой:

$$U \sim \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}, \quad (22.1)$$

где  $r$  — эффективное расстояние между магнитными моментами. Взаимосвязь спинового и магнитного моментов приводит к появлению в гамильтониане дополнительных слагаемых, пропорциональных попарным произведениям моментов импульса.

Наибольший эффект в атоме водорода дает взаимодействие собственного магнитного момента электрона с его орбитальным магнитным моментом. Это так называемое *спин-орбитальное взаимодействие*<sup>1</sup>. В соответствии с вышесказанным можно попытаться описать этот эффект дополнительным слагаемым в операторе Гамильтона:

$$\Delta \hat{U} = U_{LS} \hat{L} \hat{S}^{(e)}. \quad (22.2)$$

Взаимодействие (22.2) является простейшей комбинацией операторов собственного и орбитального моментов импульса, которая обладает нужными свойствами. Оно линейно по каждому моменту и инвариантно относительно вращений системы координат (напомним, что энергия — скалярная величина). Множитель  $U_{LS}$  в (22.2) не может быть вычислен в нерелятивистской теории. Поэтому мы сделаем простейшее предположение: будем считать, что  $U_{LS}$  — это некоторая феноменологическая константа, которая должна быть найдена из эксперимента.

Наличие спин-орбитального взаимодействия (22.2) означает, что каждый из моментов импульса  $L$  и  $S^{(e)}$  не сохраняется в отдельности. Закон сохранения существует лишь для полного момента импульса электрона:

$$J^{(e)} = L + S^{(e)}. \quad (22.3)$$

<sup>1</sup> Магнитный момент ядра значительно меньше магнитного момента электрона, поэтому связанные со спином ядра релятивистские поправки дают более тонкие эффекты (см. далее).

Значит, состояние электрона нельзя характеризовать переменными  $L_z = \hbar m$  и  $S_z^{(e)} = \hbar \sigma_e$ , как это указано в § 18—21. Вместо этого можно потребовать, чтобы волновая функция электрона была собственной функцией операторов

$$(\hat{J}^{(e)})^2, \quad \hat{J}_z^{(e)}, \quad \hat{L}^2, \quad (\hat{S}^{(e)})^2. \quad (22.4)$$

Эти операторы коммутируют не только друг с другом (см. § 10), но и с оператором (22.2), что видно из следующей формулы:

$$\hat{L} \hat{S}^{(e)} = \frac{1}{2} [(\hat{J}^{(e)})^2 - \hat{L}^2 - (\hat{S}^{(e)})^2]. \quad (22.5)$$

При новом способе описания состояние электрона характеризуется величинами:

$$E, \quad (\mathbf{J}^{(e)})^2 = \hbar^2 j^{(e)} (j^{(e)} + 1), \quad J_z^{(e)} = \hbar j_z^{(e)}, \quad (22.6)$$

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

Волновая функция является линейной комбинацией прежних функций с разными значениями проекций орбитального и спинового моментов  $m$  и  $\sigma_e$ , как это следует из правила сложения моментов (см. § 10). Для заданного  $l \geq 1$  возможны два разных

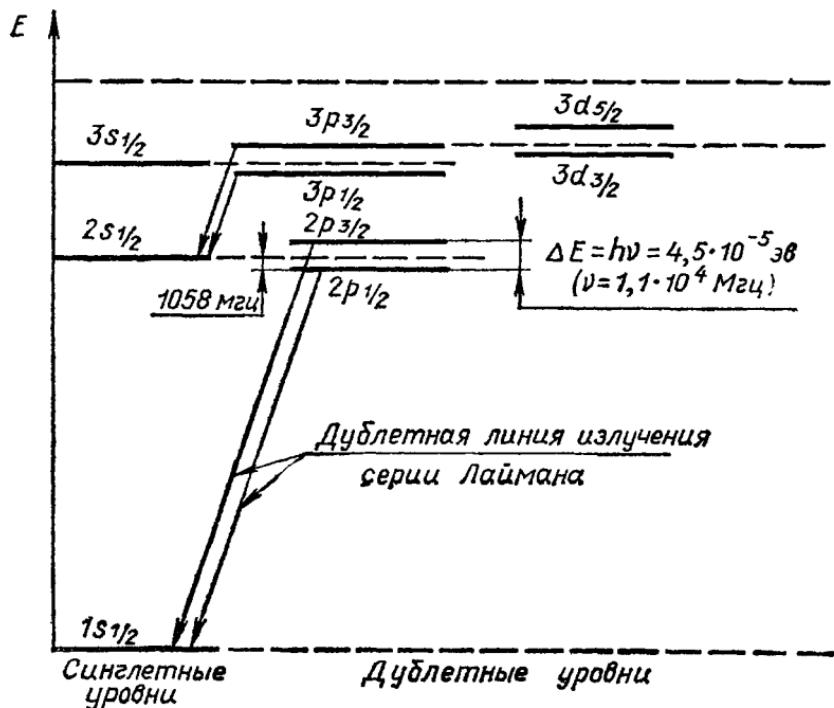


Рис. 29. Тонкая структура уровней энергии атома водорода.

состояния, соответствующие значениям полного момента импульса электрона

$$j^{(e)} = l + \frac{1}{2}, \quad l = \frac{1}{2}. \quad (22.7)$$

Для  $s$ -состояний возможно только одно значение  $j^{(e)} = \frac{1}{2}$ , так как полный момент электрона совпадает в этом случае с его спиновым моментом. Квантовое число  $j^{(e)}$  принято писать в виде нижнего индекса в спектроскопическом обозначении состояния следующим образом:

$$1s_{1/2}, 2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, \dots. \quad (27.8)$$

Индекс у  $s$ -состояний можно опускать, так как он все равно имеет определенное значение  $j^{(e)} = \frac{1}{2}$ .

Дополнительное слагаемое (22.2) в гамильтониане можно заменить его собственным значением:

$$\Delta E_{LS} = \frac{1}{2} U_{LS} \hbar^2 \left[ j^{(e)} (j^{(e)} + 1) - l (l + 1) - \frac{3}{4} \right] = \\ = \frac{1}{2} U_{LS} \hbar^2 \cdot \begin{cases} l \text{ для } j^{(e)} = l + \frac{1}{2}, \\ -l - 1 \text{ для } j^{(e)} = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (22.9)$$

Это означает, что кулоновские уровни энергии (20.10) изменяются на величину (22.9). Состояниям с  $l \geq 1$  соответствует по два близко расположенных новых уровня с разными значениями полного момента импульса электрона (22.7). Как говорят, появляется *дублетное расщепление* кулоновских уровней энергии. Каждый новый уровень остается вырожденным по проекциям полного момента ( $2j^{(e)} + 1$ -кратное вырождение) и по проекциям спина протона (двукратное вырождение). Существование указанных дублетов называют *тонкой структурой уровней энергии*. Расщепленным энергетическим уровням (рис. 29) соответствует дублетная структура линий излучения, которая наблюдалась экспериментально задолго до создания квантовой механики<sup>1</sup>.

Изложенный способ исследования не позволяет вычислить положение дублетов относительно синглетного  $s$ -уровня с тем же самым значением главного квантового числа  $n$ . Оказывается, что все смещения компонент тонкой структуры являются ничтожными поправками к кулоновским уровням. Согласно релятивистской теории это обстоятельство обусловлено тем, что квадрат заряда электрона в безразмерном виде выражается малой дробью:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (22.10)$$

<sup>1</sup> Именно этот экспериментальный результат послужил основой для теоретической гипотезы о наличии у электрона собственного момента импульса (Гаудсмит и Уленбек, 1925 г.).

Величина (22.10) получила название *постоянной тонкой структуры*. Она играет очень важную роль в квантовой теории, так как от нее зависят многие фундаментальные физические процессы.

Перейдем к рассмотрению магнитного взаимодействия ядра с электроном. Учтем его по аналогии с (22.2) введением в оператор Гамильтона слагаемого

$$\Delta \hat{U}' = U_{JS} \hat{\mathbf{J}}^{(e)} \hat{\mathbf{S}}^{(p)}. \quad (22.11)$$

Строгий закон сохранения существует только для полного момента импульса атома:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}^{(e)} + \mathbf{S}^{(p)}. \quad (22.12)$$

Моменты же электрона  $\mathbf{J}^{(e)}$  и ядра  $\mathbf{S}^{(p)}$  по отдельности не сохраняются. Поэтому для описания состояния атома нужно перейти к представлению полного момента, т. е. использовать переменные

$$E, \mathbf{J}^2 = \hbar^2 j(j+1), J_z = \hbar j_z, (\mathbf{J}^{(e)})^2 = \hbar^2 j^{(e)} (j^{(e)}+1). \quad (22.13)$$

Тогда эффект взаимодействия (22.11) выражается в дополнительном смещении уровней энергии на величину

$$\begin{aligned} \Delta E_{JS} &= \frac{1}{2} U_{JS} \hbar^2 \left[ j(j+1) - j^{(e)}(j^{(e)}+1) - \frac{3}{4} \right] = \\ &= \frac{1}{2} U_{JS} \hbar^2 \cdot \begin{cases} j^{(e)} \text{ для } j = j^{(e)} + \frac{1}{2}, \\ -j^{(e)} - 1 \text{ для } j = j^{(e)} - \frac{1}{2}. \end{cases} \end{aligned} \quad (22.14)$$

Отсюда видно, что каждый уровень тонкой структуры расщепляется на две компоненты так называемой *сверхтонкой структуры*. Уровни сверхтонкой структуры остаются вырожденными по проекциям  $j_z$  полного момента импульса атома ( $2j+1$ -кратное вырождение).

Сверхтонкое расщепление имеет наибольшую величину ( $5,6 \cdot 10^{-6}$  эв) в основном состоянии  $1s$ . Полный момент атома совпадает в этом случае с полным спином, так как орбитальный момент  $l=0$ . Верхняя компонента сверхтонкой структуры соответствует параллельной ориентации спинов электрона и ядра ( $j=1$ ), а нижняя — антипараллельной ориентации ( $j=0$ ). Радиационный переход между этими компонентами приводит к излучению с частотой  $v = 1420$  Мгц и длиной волны  $\lambda = 21$  см. Такое излучение испускается газообразным атомарным водородом в галактиках, и его можно обнаружить с помощью радиотелескопов.

## Задачи к главе 4

4.1. Вычислить коэффициенты  $c_1$ ,  $c_2$  в волновой функции (19.7) связанных состояния частиц, взаимодействующих по закону<sup>1</sup>

$$U(r) = \begin{cases} -U_0 & \text{для } 0 < r < R, \\ 0 & \text{для } r > R. \end{cases}$$

Решение. Из условия непрерывности функции  $r\Psi$  и ее первой производной в точке  $r=R$  находим:

$$c_2 = c_1 e^{\kappa R} \frac{k_0}{\sqrt{k_0^2 + \kappa^2}}, \quad \sin k_0 R = \frac{k_0}{\sqrt{k_0^2 + \kappa^2}}, \quad \cos k_0 R = \frac{-\kappa}{\sqrt{k_0^2 + \kappa^2}}.$$

Условие нормировки позволяет определить коэффициент  $c_1$ :

$$\begin{aligned} 1 &= c_1^2 4\pi \left\{ \int_0^R \sin^2(k_0 r) dr + e^{2\kappa R} \frac{k_0^2}{k_0^2 + \kappa^2} \int_R^\infty e^{-2\kappa r} dr \right\} = \\ &= 4\pi c_1^2 \left\{ \frac{R}{2} + \frac{\kappa}{2(k_0^2 + \kappa^2)} + \frac{k_0^2/2\kappa}{k_0^2 + \kappa^2} \right\} = 2\pi c_1^2 \frac{1 + \kappa R}{\kappa}, \\ c_1 &= \frac{\sqrt{\kappa}}{\sqrt{2\pi(1 + \kappa R)}}. \end{aligned}$$

4.2. Определить волновую функцию и уровни энергии частицы, свободно движущейся в объеме сферической формы с радиусом  $R$  и имеющей нулевой орбитальный момент.

Решение. Этот случай движения получается как предел рассмотренного в § 19 и в задаче 4.1 движения в прямоугольной потенциальной яме при  $U_0 \rightarrow \infty$ . При этом начало координат энергетической шкалы нужно поместить в точку  $-U_0$ . В результате получаем:

$$\begin{aligned} \Psi(r) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{\sin \frac{\pi(n+1)}{R} r}{r} \quad \text{для } 0 \leq r \leq R, \\ E &= \frac{\pi^2 \hbar^2 (n+1)^2}{2mR^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots. \end{aligned}$$

4.3. Определить средний потенциал электрического поля  $\overline{\varphi_{эл}}$ , создаваемого ядром и электронным облаком в основном состоянии атома водорода.

Решение. Средний потенциал электронного облака  $\overline{\varphi_e}$  можно найти путем решения уравнения Пуассона со сферически-симметричной плотностью заряда (21.2). Записав уравнение в сферических координатах и подставляя в правую часть плотность электронного облака (21.6), получим (в атомных единицах):

$$\frac{d^2}{dr^2} r \overline{\varphi_e} = 4re^{-2r}.$$

<sup>1</sup> В дальнейшем радиус потенциала будем обозначать через  $R$ .

Дважды интегрируя, приходим к выражению:

$$\overline{\Phi_e} = \frac{1}{r} e^{-2r} + e^{-2r} + c_1 + \frac{c_2}{r}.$$

Постоянные интегрирования  $c_1$ ,  $c_2$  могут быть найдены из условия конечности потенциала в центре и его исчезновения на бесконечности. Прибавляя потенциал ядра, получаем полный средний потенциал атома:

$$\overline{\Phi_{\text{эл}}} = \left( \frac{1}{r} + 1 \right) e^{-2r}.$$

Вблизи ядра, при  $r \ll 1$ , потенциал совпадает с кулоновским:

$$\overline{\Phi_{\text{эл}}} \approx \frac{1}{r}.$$

На больших расстояниях от атома, при  $r \gg 1$ , потенциал экспоненциально исчезает — кулоново поле ядра «экранируется» электронным облаком.

**4.4. Вычислить магнитный момент атома водорода  $\mu_L$ , обусловленный пространственным движением электрона.**

**Решение.** Записав среднюю плотность электрического тока (21.3) в сферических координатах, получим для ее проекций на радиус, меридиан и широту следующие выражения:

$$\begin{aligned} (\overline{j_{\text{эл}}})_r &= -\frac{ie\hbar}{2m_e} \left[ \Psi_{n, l, m} \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{n, l, m}^* - \Psi_{n, l, m}^* \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{n, l, m} \right] = 0, \\ (\overline{j_{\text{эл}}})_\theta &= -\frac{ie\hbar}{2m_e} \left[ \Psi_{n, l, m} \frac{\partial}{\partial \theta} \Psi_{n, l, m}^* - \Psi_{n, l, m}^* \frac{\partial}{\partial \theta} \Psi_{n, l, m} \right] = 0, \\ (\overline{j_{\text{эл}}})_\varphi &= -\frac{ie\hbar}{2m_e} \left[ \Psi_{n, l, m} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_{n, l, m}^* - \Psi_{n, l, m}^* \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_{n, l, m} \right] = \\ &= -\frac{e\hbar}{m_e r \sin \theta} |\Psi_{n, l, m}|^2 m. \end{aligned}$$

Равенство нулю первых двух проекций является следствием действительности тех частей волновой функции, которые зависят от  $r$  и  $\theta$ . При вычислении третьей проекции использован явный вид угловой части волновой функции (16.15).

Представим магнитный момент атома как сумму моментов от кольцевых трубок тока с радиусом  $r \sin \theta$  и поперечным сечением  $ds$ . Каждая трубка эквивалентна кольцевому току  $dI = (\overline{j_{\text{эл}}})_\varphi ds$ , обтекающему поверхность  $S = \pi r^2 \sin^2 \theta$ , поэтому ее вклад в магнитный момент определяется формулой:

$$d\mu_L = \frac{1}{c} S dI = -\frac{\pi r \sin \theta}{c} \cdot \frac{e\hbar}{m_e} |\Psi_{n, l, m}|^2 m ds.$$

Полный магнитный момент можно записать так:

$$\mu_L = -\frac{e\hbar m}{2m_e c} \int |\Psi_{n, l, m}|^2 dV,$$

где  $dV = 2\pi r \sin \theta ds$  — объем трубки. Так как плотность вероятности  $|\Psi_{n, l, m}|^2$  постоянна внутри трубки, то интеграл в полученном выражении совпадает с нормировочным интегралом (18.22) и равен единице. Окончательно для магнитного момента атома, точнее для его проекции на ось квантования, получаем:

$$\mu_L = g_L L_z, \quad g_L = -\frac{e}{2m_e c}.$$

**4.5. Оценить сверхтонкое расщепление основного уровня энергии атома водорода, исходя из квазиклассических представлений.**

**Решение.** Расщепление по порядку величины равно взаимодействию (22.1) магнитных моментов ядра и электрона

$$\mu_p = 2,8 \frac{e\hbar}{m_p c}, \quad \mu_e = -\frac{e\hbar}{2m_e c},$$

находящихся на среднем атомном расстоянии  $r \sim r_B$ :

$$\Delta E \sim \frac{\mu_p \mu_e}{r_B^3} = -2,8 \frac{m_e}{m_p} \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 E_R.$$

Подставляя отношение  $m_e/m_p = 1/1836$  и постоянную тонкой структуры  $e^2/\hbar c = 1/137$ , получим  $\Delta E \sim 10^{-6}$  эв.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Давыдов. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
3. Г. Бете, Э. Соллитер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М., Физматгиз, 1960.
4. Л. Шифф. Квантовая механика. М., ИЛ, 1957.
5. А. А. Соколов, Ю. М. Лоскутов, И. М. Тернов. Квантовая механика. М., «Просвещение», 1965.

## ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ



### § 23. СТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ НЕВЫРОЖДЕННОГО УРОВНЯ ЭНЕРГИИ

Большинство задач квантовой механики не удается решить точно, поэтому важную роль играют приближенные методы вычисления спектров и волновых функций. В том случае, когда гамильтониан рассматриваемого микрообъекта не зависит явно от времени, можно использовать так называемую *стационарную теорию возмущений*. Теория возмущений служит для приближенного вычисления уровней энергии и амплитуд вероятности стационарных состояний для микрообъектов, которые подвержены действию малого возмущения.

Предположим, что возмущению соответствует слагаемое  $\hat{V}$  в гамильтониане

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (23.1)$$

причем «невозмущенный» гамильтониан  $\hat{H}_0$  имеет достаточно простой вид и решение невозмущенного уравнения Шредингера

$$\hat{H}_0 |\Psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle \quad (23.2)$$

известно. Тогда возмущенные собственные векторы и уровни энергии можно разложить в ряд по степеням возмущения:

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + \dots, \quad (23.3)$$

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + \dots. \quad (23.4)$$

Собственные значения  $E^{(0)}$  и собственные векторы  $|\Psi^{(0)}\rangle$  оператора  $\hat{H}_0$  известны по определению. Поэтому через эти величины и нужно выразить изменение векторов состояния и уровней энергии.

Введем для удобства в каждый член разложений (23.1), (23.3), (23.4) множитель  $\lambda^m$ , где  $m$  – порядок члена в разложении. Затем подставим эти разложения в точное уравнение Шредингера

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (23.5)$$

Это приводит к уравнению

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \{|\Psi^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi^{(1)}\rangle + \dots\} = \\ = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots) \{|\Psi^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi^{(1)}\rangle + \dots\}, \quad (23.6)$$

которое имеет вид ряда по степеням произвольного параметра  $\lambda$ . Равенство (23.6) имеет место для любого значения  $\lambda$  только тогда, когда равны члены при одинаковых степенях  $\lambda$ . Из этого условия получается система уравнений, каждое из которых описывает возмущение  $m$ -го порядка:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\Psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle, \\ \hat{H}_0 |\Psi^{(1)}\rangle + \hat{V} |\Psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)} |\Psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} |\Psi^{(0)}\rangle, \\ \hat{H}_0 |\Psi^{(2)}\rangle + \hat{V} |\Psi^{(1)}\rangle &= E^{(0)} |\Psi^{(2)}\rangle + \\ &+ E^{(1)} |\Psi^{(1)}\rangle + E^{(2)} |\Psi^{(0)}\rangle, \\ &\dots \end{aligned} \quad (23.7)$$

Первое уравнение совпадает с уравнением (23.2) невозмущенной задачи (нулевой порядок). В этом параграфе мы рассмотрим систему (23.7) для случая невырожденных уровней энергии невозмущенной задачи.

Введем для обозначения разных состояний дополнительный индекс  $n$  и запишем невозмущенные векторы в виде:

$$|\Psi^{(0)}\rangle \equiv |n\rangle. \quad (23.8)$$

Раскладывая поправку

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \Psi_i^{(1)}\rangle \quad (23.9)$$

к  $i$ -му невозмущенному вектору по функциям (23.8) и подставляя (23.9) во второе уравнение (23.7), получаем:

$$\sum_n \hat{H}_0 |n\rangle \langle n | \Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{V} |i\rangle = E_i^{(0)} \sum_n |n\rangle \langle n | \Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |i\rangle. \quad (23.10)$$

Если заменить  $\hat{H}_0 |n\rangle$  на  $E_n^{(0)} |n\rangle$ , умножить (23.10) слева на  $\langle k |$  и принять во внимание ортонормированность векторов (23.8), то уравнение (23.10) можно переписать так:

$$\langle k | \Psi_i^{(1)}\rangle (E_i^{(0)} - E_k^{(0)}) + E_i^{(1)} \delta_{ki} = V_{ki}. \quad (23.11)$$

В правой части равенства (23.11) стоит матричный элемент возмущения в энергетическом представлении невозмущенной задачи (оператор  $\hat{H}_0$  диагонален).

Полагая в равенстве (23.11)  $k = i$ , находим:

$$E_i^{(1)} = V_{ii} = \bar{V}. \quad (23.12)$$

Таким образом, изменение уровня энергии в первом порядке теории возмущений равно среднему значению возмущения  $\hat{V}$ . При  $k \neq i$  коэффициенты разложения (23.9) имеют вид:

$$\langle k | \Psi_i^{(1)} \rangle = \frac{V_{ki}}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (k \neq i). \quad (23.13)$$

Остался неопределенным коэффициент  $\langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle$ , но его можно найти из условия нормировки. Для этого примем, что норма  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  равна единице в любом приближении теории возмущений. Тогда из (23.3) получаем в первом порядке для  $i$ -го состояния:

$$\langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle + \langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle^* = 0,$$

или

$$\operatorname{Re} \langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle = 0.$$

Этому соотношению можно удовлетворить, положив

$$\langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle = 0. \quad (23.14)$$

Теперь рассмотрим второй порядок теории возмущений с помощью третьего уравнения (23.7). Подставляя в него разложение

$$| \Psi_i^{(2)} \rangle = \sum_n | n \rangle \langle n | \Psi_i^{(2)} \rangle,$$

получаем:

$$\begin{aligned} & \sum_n \hat{H}_0 | n \rangle \langle n | \Psi_i^{(2)} \rangle + \sum_n \hat{V} | n \rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = \\ & = E_i^{(0)} \sum_n | n \rangle \langle n | \Psi_i^{(2)} \rangle + E_i^{(1)} \sum_n | n \rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(2)} | i \rangle. \end{aligned}$$

После умножения слева на  $\langle k |$  приходим к уравнению

$$\begin{aligned} & \langle k | \Psi_i^{(2)} \rangle (E_i^{(0)} - E_k^{(0)}) + E_i^{(1)} \langle k | \Psi_i^{(1)} \rangle = \\ & = \sum_n V_{kn} \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle - E_i^{(2)} \delta_{ki}. \end{aligned} \quad (23.15)$$

Если учесть равенства (23.13), (23.14), то при  $k = i$  уравнение (23.15) можно записать в виде формулы для вычисления поправок второго порядка к уровню энергии:

$$E_i^{(2)} = \sum_{n (n \neq i)} \frac{V_{in} V_{ni}}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_{n (n \neq i)} \frac{|V_{ni}|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (23.16)$$

Итак, приближенное решение поставленной задачи запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} E_i & \approx E_i^{(0)} + \bar{V} + \sum_{n (n \neq i)} \frac{|V_{ni}|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}, \\ | \Psi_i \rangle & \approx | i \rangle + \sum_{n (n \neq i)} | n \rangle \frac{V_{ni}}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}. \end{aligned} \quad (23.17)$$

Очевидно, что разложение (23.17) имеет смысл только тогда, когда каждый следующий член значительно меньше предыдущего. Для этого матричные элементы оператора возмущения  $\hat{V}$  должны быть значительно меньше расстояния между невозмущенными уровнями:

$$|V_{ni}| \ll |E_i^{(0)} - E_n^{(0)}|, \quad n \neq i. \quad (23.18)$$

## § 24. СЛУЧАЙ ВЫРОЖДЕННОГО УРОВНЯ ЭНЕРГИИ

Вычислим изменение невозмущенного уровня энергии  $E^{(0)}$ , которому соответствует  $g$  ортонормированных векторов состояния

$$|\Psi_1^{(0)}\rangle, |\Psi_2^{(0)}\rangle, \dots, |\Psi_g^{(0)}\rangle. \quad (24.1)$$

Возмущенный вектор состояния можно записать в виде разложения:

$$|\Psi\rangle = \sum_{s=1}^g |\Psi_s^{(0)}\rangle \langle \Psi_s^{(0)}| \Psi\rangle + \sum_{\alpha>g} |\Psi_{\alpha}^{(0)}\rangle \langle \Psi_{\alpha}^{(0)}| \Psi\rangle, \quad (24.2)$$

где индекс  $\alpha > g$  соответствует всем другим состояниям, а коэффициенты  $\langle \Psi_{\alpha}^{(0)} | \Psi \rangle$  являются величинами первого порядка по возмущению. Коэффициенты при векторах (24.1) в разложении (24.2) не обязаны быть малыми величинами. Мы найдем их вместе с поправкой первого порядка  $E^{(1)}$  к уровню энергии  $E^{(0)}$  следующим образом.

Подставим разложение (24.2) в уравнение Шредингера (23.5) и умножим слева на вектор  $\langle \Psi_l^{(0)} |$ , являющийся одним из векторов (24.1) и описывающий  $l$ -е вырожденное состояние. Принимая во внимание ортогональность векторов  $|\Psi_{\alpha}^{(0)}\rangle$  и  $\langle \Psi_{\alpha}^{(0)} |$ , получим:

$$\begin{aligned} & \sum_{s=1}^g \langle \Psi_l^{(0)} | (\hat{H} - E) |\Psi_s^{(0)}\rangle \langle \Psi_s^{(0)} | \Psi \rangle + \\ & + \sum_{\alpha>g} \langle \Psi_l^{(0)} | \hat{V} |\Psi_{\alpha}^{(0)}\rangle \langle \Psi_{\alpha}^{(0)} | \Psi \rangle = 0. \end{aligned} \quad (24.3)$$

Вторая сумма в (24.3) является величиной второго порядка по возмущению, и ее можно отбросить. Оставшиеся члены первого порядка запишем в виде системы уравнений для коэффициентов:

$$\sum_{s=1}^g \{H_{ls} - E \delta_{ls}\} \langle \Psi_s^{(0)} | \Psi \rangle = 0, \quad (24.4)$$

$$H_{ls} \equiv \langle \Psi_l^{(0)} | \hat{H} | \Psi_s^{(0)} \rangle; \quad l, s = 1, 2, \dots, g. \quad (24.5)$$

Заметим, что соотношения (24.4) имеют вид уравнения Шредингера в подпространстве вырожденных состояний (24.1). Это означает, что при вычислении поправки первого порядка к вырожденному уровню  $E^{(0)}$  можно применять уравнение (23.5) так, будто других уровней энергии вообще не существует.

Система однородных линейных уравнений (24.4) имеет нетривиальное решение только тогда, когда детерминант матрицы, составленной из коэффициентов этой системы уравнений, равен нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1g} \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2g} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{g1} & H_{g2} & \dots & H_{gg} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (24.6)$$

Соотношение (24.6), которое называют *секулярным уравнением*, представляет собой алгебраическое уравнение степени  $g$  относительно  $E$ . Оно имеет  $g$  действительных корней (решений):

$$E = E^{(0)} + E_i^{(1)}, \quad i = 1, 2, \dots, g. \quad (24.7)$$

Если все корни различны, это означает, что вместо одного вырожденного уровня мы имеем  $g$  различных уровней. Можно сказать, таким образом, что возмущение полностью снимает вырождение. Когда имеются кратные корни, вырождение снимается лишь частично — у смещенных уровней остается вырождение меньшей кратности, совпадающее с кратностью соответствующего корня (24.7).

Подставляя поочередно корни (24.7) в систему уравнений (24.4) и решая ее, мы найдем коэффициенты  $\langle \Psi_s^{(0)} | \Psi \rangle$  и определим тем самым вектор состояния в нулевом приближении теории возмущений. Учитывая (24.7), можно переписать уравнения теории возмущений в следующем виде:

$$\sum_{s=1}^g \{ V_{ls} - E_i^{(1)} \delta_{ls} \} \langle \Psi_s^{(0)} | \Psi \rangle = 0, \quad (24.8)$$

$$\text{Det} (V_{ls} - E_i^{(1)} \delta_{ls}) = 0. \quad (24.9)$$

Может оказаться, что все матричные элементы возмущения  $\hat{V}$  по вырожденным состояниям (24.1) равны нулю. Это означает, что в первом приближении поправки к уровню энергии отсутствуют. Тогда необходимо рассматривать квадратичные члены уравнения (24.3) аналогично тому, как это сделано в § 23 для невырожденного уровня энергии. Отметим, что в этом случае поправки к уровням определяются из секулярного уравнения вида (24.9), в котором вместо матричных элементов  $V_{ls}$  стоят величины

$$\sum_{\alpha > g} \frac{V_{l\alpha} V_{\alpha s}}{E_l^{(0)} - E_{\alpha}^{(0)}}. \quad (24.10)$$

В некоторых случаях равны нулю недиагональные матричные элементы возмущения. Тогда базисные векторы (24.1) дают сразу правильное нулевое приближение, а смещение уровня в первом

порядке теории возмущений равно среднему значению возмущения

$$E_m^{(0)} = V_{mm}, \quad m = 1, 2, \dots, g. \quad (24.11)$$

Формула (24.11) аналогична формуле (23.12); это значит, что каждое из невозмущенных состояний можно рассматривать независимо от других так, будто имеем дело со случаем невырожденного уровня энергии.

## § 25. НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Предположим, что гамильтониан микрообъекта можно разделить на слагаемое  $\hat{H}_0$ , не зависящее от времени, и небольшое слагаемое  $\hat{V}(t)$ , которое зависит от времени:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t). \quad (25.1)$$

В этом случае задача теории возмущений состоит в приближенном вычислении изменения состояния микрообъекта в зависимости от времени. Говорить при этом о поправках к невозмущенным уровням энергии не имеет смысла, так как энергия не сохраняется, и у микрообъекта не существует стационарных состояний.

Для вычисления вектора состояния  $|t\rangle$  рассмотрим уравнение Шредингера

$$\hat{H} |t\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |t\rangle \quad (25.2)$$

в гейзенберговском представлении невозмущенного гамильтониана  $\hat{H}_0$  (см. § 11). Другими словами, выберем для описания состояния базис из векторов

$$|E_n^{(0)}, t\rangle \equiv |E_n^{(0)}\rangle e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} \equiv |n\rangle e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar}, \quad (25.3)$$

являющихся стационарными решениями невозмущенного уравнения Шредингера

$$\hat{H}_0 |E_n^{(0)}, t\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |E_n^{(0)}, t\rangle. \quad (25.4)$$

Подставляя в уравнение (25.2) вектор состояния в виде разложения

$$|t\rangle = \sum_n |E_n^{(0)}, t\rangle b_n(t) \quad (25.5)$$

и умножая слева на базисный вектор  $\langle E_k^{(0)}, t |$ , получим систему уравнений для коэффициентов разложения:

$$\sum_n V_{kn}(t) b_n(t) = i\hbar \frac{d}{dt} b_k(t), \quad (25.6)$$

$$V_{kn}(t) = \langle E_k^{(0)}, t | \hat{V}(t) | E_n^{(0)}, t \rangle = \langle k | \hat{V}(t) | n \rangle e^{i\omega_{kn}t}. \quad (25.7)$$

Она похожа на уравнение Шредингера в матричной записи (7.26), но в левой части стоит возмущение, а не гамильтониан микрообъекта. Такой способ описания состояния был предложен П. Дираком в 1926 г. при построении теории квантовых переходов. Поэтому его называют *дираковским представлением*. Если возмущение отсутствует, то уравнение (25.6) имеет решение

$$b_k(t) = c_k = \text{const}, \quad (25.8)$$

и разложение (25.5) совпадает с разложением (11.18), т. е. дираковское представление переходит в гейзенберговское.

Пусть в момент времени  $t=0$  микрообъект находится в состоянии  $|i\rangle$ , т. е.

$$b_n(0) = \delta_{ni}. \quad (25.9)$$

Тогда, взяв в качестве нулевого приближения коэффициенты (25.9)

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni},$$

можно коэффициенты  $b_n(t)$  записать в произвольный момент  $t \geq 0$  в виде разложения по степеням возмущения:

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + b_n^{(1)}(t) + \dots. \quad (25.10)$$

Будем решать уравнение (25.6) методом последовательных приближений аналогично тому, как это было сделано в § 23, 24 для стационарного уравнения Шредингера. Подставляя в левую часть коэффициенты в нулевом приближении и интегрируя уравнение, мы получим поправки первого порядка

$$b_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{ki}(t) dt. \quad (25.11)$$

Вероятность обнаружить микрообъект в момент времени  $t$  в состоянии  $|k\rangle$  определяется формулой

$$w_{ki} = |b_k(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t V_{ki}(t) dt \right|^2. \quad (25.12)$$

Отсюда видно, что матричный элемент  $V_{ki}(t)$  определяет переход из начального состояния  $|i\rangle$  в конечное состояние  $|k\rangle$ .

Наиболее важным является случай периодического (монохроматического) возмущения

$$\hat{V}(t) = \hat{V}_0 e^{i\omega t}, \quad (25.13)$$

для которого вероятность (25.12) имеет вид:

$$w_{ki} = \frac{4}{\hbar^2} |\langle k | \hat{V}_0 | i \rangle|^2 \frac{\sin^2 \frac{\omega_{ki} + \omega}{2} t}{(\omega_{ki} + \omega)^2}. \quad (25.14)$$

При  $\omega_{ki} + \omega = 0$  вероятность (25.14) имеет наибольшее значение. Значит, переходы в состояния с энергией

$$E_k^{(0)} = E_i^{(0)} - \hbar\omega \quad (25.15)$$

имеют резонансный характер, причем ширина резонансной области вблизи значения (25.15) становится все более узкой при  $t \rightarrow \infty$ . Это следует из формулы (см. приложение, формула A.7)

$$\lim_{A \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 Ax}{\pi Ax^2} = \delta(x),$$

с помощью которой вероятность (25.14) при  $t \rightarrow \infty$  можно записать в следующем виде:

$$w_{ki} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k | \hat{V}_0 | i \rangle|^2 t \delta(E_k^{(0)} - E_i^{(0)} + \hbar\omega). \quad (25.16)$$

Вероятность перехода в единицу времени (скорость перехода) равна:

$$\dot{w}_{ki} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k | \hat{V}_0 | i \rangle|^2 \delta(E_k^{(0)} - E_i^{(0)} + \hbar\omega). \quad (25.17)$$

Она отлична от нуля только для переходов в состояния с энергией (25.15). Однако нужно учесть, что закон сохранения (25.15) выполняется не строго, так как на самом деле нужно пользоваться выражением (25.14). Формулы (25.16) и (25.17), содержащие  $\delta$ -функцию, имеют смысл лишь тогда, когда их можно проинтегрировать по энергии, т. е. когда конечное состояние принадлежит непрерывному спектру. Проинтегрировав выражение (25.17) по энергии, мы получим вероятность перехода в некоторую группу  $\Delta N$  состояний с энергиями, лежащими вблизи значения (25.15) в интервале  $\Delta E_k$ :

$$\Delta \dot{w}_{ki} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k | \hat{V}_0 | i \rangle|^2 \frac{\Delta N}{\Delta E_k} \Big|_{E_k = E_i^{(0)} - \hbar\omega}. \quad (25.18)$$

Величина  $\Delta N / \Delta E_k$  — это энергетическая плотность конечных состояний (статистический вес собственного значения  $E_k$ ).

Рассмотрим в качестве примера переход, при котором в конечном состоянии в объеме  $L^3$  появляется частица с импульсом  $\mathbf{p}$ . При таком переходе число состояний частицы, приходящихся на небольшой элемент импульсного пространства (см. § 13), определяется так:

$$\Delta N = \frac{L^3 \Delta \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{L^3 \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{L^3 p^2 \Delta p \Delta \Omega_{\mathbf{p}}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Скорость перехода в эти состояния при заданных других физических переменных равна:

$$\Delta \dot{w}_{ki} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle k | \hat{V}_0 | i \rangle \right|^2 \frac{L^3 p^2 dp/dE}{(2\pi\hbar)^3} \Delta \Omega_{\mathbf{p}}. \quad (25.19)$$

Изложенный метод будет использован в следующем параграфе при рассмотрении радиационного перехода атома с испусканием фотона частоты  $\omega = \omega_{ik}$ . В этом случае вероятность перехода атома из состояния  $|i\rangle$  в состояние  $|k\rangle$  можно записать в виде:

$$\dot{\omega}_{ki} = \frac{L^3 \omega^2}{(2\pi\hbar)^2 c^3} \int |\langle k | \hat{V}_0 | i \rangle|^2 d\Omega. \quad (25.20)$$

Формула (25.20) получена из (25.19) подстановкой  $p = \hbar\omega/c$ ,  $dp/dE = 1/c$  и интегрированием по всем направлениям испускания фотона.

## § 26. СПОНТАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ АТОМОВ

Хорошо известно, что возбужденные состояния атомов не являются стабильными. Даже при отсутствии внешнего поля атом самопроизвольно (спонтанно) переходит из возбужденного состояния в более низкое энергетическое состояние, излучая при этом квант света (фотон). Спонтанное излучение (радиационный переход) является результатом электромагнитного взаимодействия атома с вакуумом. Как следует из квантовой электродинамики, вакуум описывается совокупностью некоторых монохроматических электромагнитных волн — это так называемые *нулевые колебания вакуума*, аналогичные колебаниям линейного осциллятора в низшем энергетическом состоянии (см. § 15). Взаимодействие атома с нулевыми колебаниями вакуума можно рассматривать как возмущение, которое и приводит к переходам атома из одного состояния в другое. Описание атома с помощью стационарных состояний, как это сделано в § 20—22 для атома водорода, нужно рассматривать при этом как приближенное (нулевой порядок теории возмущений). При такой постановке задачи можно воспользоваться изложенной в § 25 методикой<sup>1</sup>. Остается лишь вычислить матричный элемент взаимодействия атома с электромагнитными колебаниями вакуума.

Согласно квантовой электродинамике нулевое колебание вакуума с частотой  $\omega$  можно описать векторным потенциалом

$$\mathbf{A} = A_0 \mathbf{n} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)},$$

$$A_0 = c \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega L^3}}, \quad (26.1)$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор поляризации, перпендикулярный направлению волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Таким образом, вакууму соответствует электромагнитное поле с ненулевой амплитудой. Взаи-

<sup>1</sup> Параметром разложения в ряд теории возмущений служит постоянная тонкой структуры  $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ .

действие двигающегося в атоме электрона с электромагнитной волной приводит к дополнительному вкладу в гамильтониан

$$V = \frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \mathbf{p}, \quad (26.2)$$

где  $e$ ,  $m_e$  и  $\mathbf{p}$  — заряд, масса и импульс электрона. В квантовой механике взаимодействию (26.2) нужно сопоставить оператор периодического возмущения, матричные элементы которого имеют вид:

$$\langle f | \hat{V}_0 | i \rangle = \frac{e A_0}{m_e c} \langle f | e^{-i \mathbf{k} \mathbf{r}} (\mathbf{n} \hat{\mathbf{p}}) | i \rangle. \quad (26.3)$$

Величина (26.3) описывает переход одного из электронов атома в более низкое энергетическое состояние, при котором происходит испускание фотона с импульсом  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  и поляризацией вдоль вектора  $\mathbf{n}$ .

Вычисление матричного элемента (26.3) в координатном представлении сводится к интегрированию произведения волновых функций  $\Psi_f(\mathbf{r})$  и  $\Psi_i(\mathbf{r})$ , экспоненциально убывающих при  $r > 10^{-8} \text{ см}$  (см., например, § 21). Следовательно, существенный вклад при интегрировании дает лишь область атомных размеров. Длина волны видимого и ультрафиолетового света

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \geq 10^{-5} \text{ см}$$

значительно больше атомных размеров, поэтому в эффективной области интегрирования  $\mathbf{k} \mathbf{r} \ll 1$ . Это позволяет разложить экспоненциальный множитель в (26.3) в ряд и учесть только первый член разложения:

$$e^{-i \mathbf{k} \mathbf{r}} = 1 - i \mathbf{k} \mathbf{r} + \dots \approx 1. \quad (26.4)$$

Такое упрощение соответствует разложению излучения по мультипольям. Если матричный элемент низшего члена разложения (дипольного) оказывается равным нулю, то надо учесть второй член разложения в (26.4).

Вместо оператора импульса можно в (26.3) подставить

$$\hat{\mathbf{p}} = m_e \hat{\mathbf{r}}.$$

Используя соотношение (11.32) для вычисления матричного элемента от производной  $\mathbf{r}$  и вводя дипольный момент  $\mathbf{d} = e \mathbf{r}$ , получим в дипольном приближении:

$$\langle f | \hat{V}_0 | i \rangle = -i\omega \frac{A_0}{c} \langle f | \mathbf{n} \mathbf{d} | i \rangle. \quad (26.5)$$

Подстановка (26.5) в (25.20) приводит к следующему выражению для вероятности перехода:

$$\dot{\omega}_{fi} = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} \int |\langle f | \mathbf{n} \mathbf{d} | i \rangle|^2 d\Omega. \quad (26.6)$$

Для вычисления полной вероятности спонтанного излучения нужно просуммировать (26.6) по двум независимым направлениям вектора поляризации  $\mathbf{p}$  и вычислить интеграл по направлениям испускания фотона. В результате получаем:

$$\dot{w}_{fi} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{d}_{fi}|^2. \quad (26.7)$$

Вероятность (26.7) следующим образом связана с временем жизни возбужденного состояния атома относительно рассматриваемого перехода:

$$\tau = \frac{1}{\dot{w}_{fi}}. \quad (26.8)$$

Типичное значение времени жизни возбужденного состояния атома относительно дипольного перехода в оптической области имеет порядок  $10^{-8}$  сек.

*Интенсивность излучения* (количество излученной энергии в единицу времени) получается в результате умножения вероятности (26.7) на энергию испускаемого фотона:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{4\omega^4}{3c^3} |\mathbf{d}_{fi}|^2. \quad (26.9)$$

Заметим, что квантовомеханическая формула (26.9) будет совпадать с соответствующей классической формулой

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2\omega^4}{3c^3} \overline{\mathbf{d}^2} \quad (26.10)$$

после формальной замены

$$2 |\mathbf{d}_{fi}|^2 \longrightarrow \overline{\mathbf{d}^2}. \quad (26.11)$$

Правило (26.11) является частным случаем общей взаимосвязи между периодической классической величиной и соответствующей квантовомеханической матрицей, которая следует из принципа соответствия.

Итак, мы видим, что вероятность излучения в дипольном приближении определяется матричными элементами

$$\mathbf{d}_{fi} = e \int \Psi_f^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \Psi_i(\mathbf{r}) d^3r. \quad (26.12)$$

Если они равны нулю, то говорят, что рассматриваемый радиационный переход *запрещен*. Переход, при котором матричные элементы отличны от нуля, называется *разрешенным*. Правила, указывающие разрешенные переходы, называются *правилами отбора*. Найдем их для атома водорода.

Прежде всего обратим внимание на то, что стоящий в (26.12) множитель  $\mathbf{r}$  изменяет знак при изменении направления координатных осей, т. е. при переходе от правовинтовой системы коор-

динат к левовинтовой (такое преобразование называют *пространственным отражением* или *инверсией*). Говорят, что функция  $\mathbf{r}$  является *нечетной* относительно инверсии или что ее *четность* имеет величину

$$P = -1. \quad (26.13)$$

Нетрудно убедиться, что волновые функции атома водорода также имеют определенную четность. Для этого нужно учесть, что в сферических координатах инверсия состоит в преобразовании

$$r \rightarrow r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \varphi + \pi.$$

Из формулы (18.19) следует, что четность волновой функции совпадает с четностью шаровой функции  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  и равна

$$P = (-1)^l. \quad (26.14)$$

Матричный элемент (26.12) отличен от нуля только для четной подынтегральной функции, откуда следует *правило отбора для четности: разрешенными являются переходы с изменением четности*. Другими словами, четности  $P_i$  и  $P_f$  начального и конечного состояний атома должны быть различными, т. е.

$$P_i P_f = -1. \quad (26.15)$$

Теперь посмотрим, как меняется момент импульса атома (квантовые числа  $l, m$ ) при радиационном переходе. Заметим, что множитель  $\mathbf{r}$  в (26.12) пропорционален первой степени косинусов и синусов пространственных углов, поэтому его можно записать в виде линейной комбинации шаровых функций  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  и интерпретировать как волновую функцию некоторого микрообъекта, имеющего момент импульса  $l=1$ . Квантовая электродинамика показывает, что эта функция описывает состояние излученного фотона. Произведение шаровых функций

$$Y_{l_1, m_1}(\theta, \varphi) \cdot Y_{l_f, m_f}(\theta, \varphi)$$

описывает состояние двух независимых микрообъектов (фотона и атома) с моментами импульса  $l=1$  и  $l_f$ . По формулам сложения моментов (см. § 10) это состояние можно записать как линейную комбинацию состояний с полным моментом

$$j = l_f + 1, \quad l_f, \quad l_f - 1. \quad (26.16)$$

Из-за ортогональности шаровых функций интеграл (26.12) отличен от нуля только в том случае, когда момент начального состояния атома  $l_i$  равен полному моменту конечного состояния (26.16), что является математическим выражением закона сохранения момента импульса при радиационном переходе. Очевидно, что правило отбора по четности запрещает значение  $j = l_f$ .

Таким образом мы получили следующее *правило отбора для квантового числа  $l$  атома водорода*:

$$\Delta l \equiv l_f - l_i = \pm 1. \quad (26.17)$$

Изменению числа  $l$  на единицу соответствует следующее изменение числа  $m$ :

$$\Delta m \equiv m_f - m_i = 0, \pm 1. \quad (26.18)$$

Указанные правила отбора запрещают, например, переход  $3d \rightarrow 1s$ . Для вычисления вероятности радиационного перехода нужно учесть следующий член разложения (26.4), что уменьшает вероятность этого перехода. Ее отношение к вероятности дипольного перехода по порядку величины равно  $(r_B/\lambda)^2$ . При переходе  $3d \rightarrow 1s$  излучается фотон более высокой мультипольности<sup>1</sup>. Введение релятивистских поправок, как это сделано в § 22, эквивалентно учету спинового момента в законе сохранения полного момента импульса при радиационном переходе. Возможность изменения спинового состояния атома приводит к ненулевой вероятности переходов типа  $l=0 \rightarrow l=0$  ( $s \rightarrow s$ ), как это имеет место для упомянутого в § 22 перехода между компонентами сверхтонкой структуры основного уровня. Строго запрещенным остается, однако, переход типа  $j=0 \rightarrow j=0$ , так как единственным слагаемым в законе сохранения полного момента импульса является тогда момент фотона  $l \geq 1$ .

Необходимо подчеркнуть, что сделанные выводы относятся к первому порядку теории возмущений. При изучении запрещенных переходов нужно учитывать иногда следующий порядок теории возмущений, что эквивалентно рассмотрению радиационного перехода с испусканием двух фотонов. Например, время жизни  $2s$ -состояния практически полностью обусловлено двухфотонным переходом  $2s \rightarrow 1s$ . Однофотонный магнитно-дипольный переход с испусканием фотона типа  $M1$ , имеющий место в первом порядке теории возмущений, оказывается значительно менее вероятным двухфотонного перехода. Из состояния  $2s$  разрешен спонтанный переход  $2s \rightarrow 2p_{1/2}$ , но он имеет пренебрежимо малую вероятность из-за небольшой энергии излученного фотона  $\hbar\omega = E(2s_{1/2}) - E(2p_{1/2})$  (напомним, что смещение уровня  $2p_{1/2}$  относительно уровня  $2s_{1/2}$  обусловлено релятивистскими эффектами). В силу указанных обстоятельств время жизни  $2s$ -состояния, равное  $\frac{1}{7}$  сек, чрезвычайно велико по сравнению с временем жизни «обычного»  $2p$ -состояния ( $1,6 \cdot 10^{-9}$  сек), из которого разрешен электрически-

<sup>1</sup> Для обозначения излучения разной мультипольности употребляют символ  $E1$  или  $M1$ , где число  $l$  обозначает момент импульса фотона, а буква  $E$  или  $M$  указывает на электрический или магнитный тип излучения. Приближению (26.5) соответствует  $E1$ -излучение, а ближайшим поправкам —  $E2$ -и  $M1$ -излучение.

дипольный переход  $2p \rightarrow 1s$ . Возбужденное состояние с аномально большим временем жизни называют *метастабильным*.

Как мы видим, любое нестабильное состояние не является стационарным, поэтому оно может иметь произвольное значение энергии. Учет возможности распада приводит к превращению дискретного энергетического уровня в непрерывный спектр. Чтобы оценить величину «размытия» невозмущенного стационарного уровня, обратимся к точной формуле (25.14). Согласно этой формуле радиационные переходы происходят в основном таким образом, что

$$|E_i - E_f - \hbar\omega| \leq \frac{\hbar}{\tau}, \quad (26.19)$$

где  $\tau$  — среднее время перехода (время жизни возбужденного состояния). Энергия конечного состояния атома  $E_f$  и энергия излученного фотона  $\hbar\omega$  могут быть измерены экспериментально сколь угодно точно<sup>1</sup>. Значит, всю неопределенность левой части неравенства (26.19) остается приписать энергии начального состояния атома  $E_i$ . Отсюда следует, что нестабильное состояние характеризуется энергетическим распределением показанного на рисунке 30 типа. Величина

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (26.20)$$

является важной характеристикой состояния и называется *шириной квазидискретного уровня*. Соотношение (26.19) записывают иногда в виде

$$\Delta E \cdot \tau \sim \hbar \quad (26.21)$$

и называют *соотношением неопределенности для энергии*. При этом нужно иметь в виду, что оно принципиально отличается от соотношения неопределенностей Гейзенberга (12.10), так как  $\tau$  — это продолжительность интервала между двумя измерениями, а не среднее значение какой-то физической величины в заданном состоянии. Можно строго показать, что распределение показан-

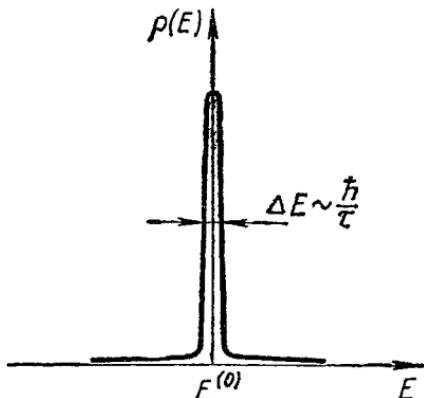


Рис. 30. Распределение по энергиям в квазистационарном состоянии.

<sup>1</sup> Мы предполагаем для простоты, что переход происходит в основное состояние, которому соответствует определенное значение энергии.

ного на рисунке 30 типа непосредственно связано с экспоненциальным законом распада

$$N = N_0 e^{-t/\tau}. \quad (26.22)$$

Очевидно, что приближенное описание нестабильного состояния с помощью стационарного состояния имеет смысл лишь в том случае, если ширина  $\Gamma$  мала по сравнению с расстоянием до соседнего невозмущенного уровня. Такое, как говорят, *квазистационарное состояние* обладает достаточно большим временем жизни  $\tau$  по сравнению с интервалами времени, характерными для атомных масштабов. Когда выполнено указанное условие, можно пренебречь возможностью распада и рассматривать состояние с достаточной точностью как стабильное, стационарное.

## § 27. КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Законы квантовой механики универсальны в том смысле, что они применимы как к микрообъектам, так и к материальным телам больших размеров. Представляет интерес выяснить в общем виде взаимосвязь между квантовомеханическим и классическим способами описания движения частицы. Эта взаимосвязь существует тогда, когда движение является «почти классическим» (квазиклассическим). В этом случае движение можно приближенно описать в квантовой механике с помощью так называемого *квазиклассического приближения*.

В главе 3 мы уже обратили внимание на то, что при переходе к классическому пределу волновая функция частицы быстро осциллирует. Значит, ее можно записать в виде:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = a(\mathbf{r}, t) e^{iS(\mathbf{r}, t)/\hbar}, \quad (27.1)$$

где  $a(\mathbf{r}, t)$  — медленно меняющаяся функция, а величина

$$S(\mathbf{r}, t) \quad (27.2)$$

принимает большие значения в единицах  $\hbar$ . Не нарушая общности, можно считать функции  $a(\mathbf{r}, t)$  и  $S(\mathbf{r}, t)$  действительными, так как выражение типа (27.1) — это обычная запись комплексного числа через два действительных. Тогда величина  $a(\mathbf{r}, t)$  очень просто связана с плотностью вероятности (1.8):

$$a(\mathbf{r}, t) = \sqrt{|\Psi|^2} = \sqrt{\rho}. \quad (27.3)$$

Подстановка (27.1) в уравнение Шредингера (11.5) с гамильтонианом (8.17) приводит к системе эквивалентных уравнений (действительная и мнимая части уравнения Шредингера):

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + U - \frac{\hbar^2}{2ma} \Delta a = 0, \\ \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m} \Delta S + \frac{1}{m} \nabla S \cdot \nabla a = 0. \end{cases} \quad (27.4)$$

Чтобы перейти к классическому пределу, нужно сделать разложение в ряд по постоянной Планка  $\hbar$  и сохранить лишь нулевой член разложения, так как классические соотношения не должны зависеть от этой специфически квантовой величины. Отбрасывая квадратичные по  $\hbar$  члены в первом уравнении (27.4) и тождественно преобразуя второе, получим:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + U = 0, \quad (27.5)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \left( \rho \frac{\nabla S}{\hbar} \right) = 0. \quad (27.6)$$

Выясним физический смысл уравнений квазиклассического приближения. Уравнение (27.5) — это хорошо известное в классической механике уравнение Гамильтона — Якоби для действия частицы. Оно дает интерпретацию функции (27.2) и полностью определяет классический предел рассматриваемого движения. Для стационарного состояния действие имеет вид:

$$S(r, t) = \int_L \mathbf{p} dr - Et, \quad (27.7)$$

где контурное интегрирование импульса

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} = \nabla S \quad (27.8)$$

проводится по классической траектории движения  $L$ . Форма траектории находится из условия минимальности действия (27.7), т. е. из вариационного принципа наименьшего действия (принципа Гамильтона).

Учитывая равенство (27.8), мы видим, что соотношение (27.6) имеет смысл уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} = 0. \quad (27.9)$$

Оно показывает, что плотность вероятности перемещается по законам классической механики для пространственного распределения материи. Рассматриваемое движение переходит в движение по определенной траектории в тех случаях, когда мы имеем дело с достаточно локализованным волновым пакетом. Значит, начальное условие в квантовой механике играет очень важную роль при переходе к классическому пределу. Вместе с постоянной  $\hbar$  мы должны устремить к нулю размеры той области, где волновая функция заметно отлична от нуля в некоторый начальный момент времени.

Рассмотрим более подробно одномерное квазиклассическое движение по оси  $x$  в стационарном состоянии. Принимая во внимание, что решение уравнения (27.6) имеет вид

$$a^2 p = c = \text{const},$$

можно записать общее решение стационарного уравнения Шредингера так:

$$\Psi(x) = \frac{c_1}{\sqrt{p}} e^{\frac{i}{\hbar} \int^x p dx} + \frac{c_2}{\sqrt{p}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int^x p dx}, \quad (27.10)$$

$$p = \sqrt{2m(E-U)}.$$

Квазиклассическая волновая функция (27.10) представляет собой суперпозицию двух состояний, описывающих движение слева направо и справа налево. Обратная зависимость вероятности (1.8) от импульса имеет очевидное физическое истолкование (см. § 13).

Условием применимости квазиклассического приближения является малость линейных по  $\hbar$  членов точного уравнения Шредингера по сравнению с членами нулевого порядка. Эти члены получаются умножением соответственно второго уравнения (27.4) на  $\hbar$  и первого — на  $a$ , поэтому условие имеет вид:

$$\left| \frac{\hbar p}{m} \cdot \frac{da}{dx} \right| \ll \left| \frac{p^2}{2m} \right|,$$

или (после некоторого преобразования):

$$\frac{d}{dx} \left| \frac{\hbar}{p} \right| \ll 1. \quad (27.11)$$

Отсюда следует, что квазиклассическое выражение (27.10) применимо лишь для тех точек оси  $x$ , где дебройлевская длина волны

$$\lambda(x) = \frac{\hbar}{p(x)}$$

мало меняется на расстояниях  $\Delta x \sim \lambda$ . Условие (27.11) не выполняется, в частности, вблизи точек поворота, которые определяются из равенства

$$p(x) = 0, \quad U(x) = E. \quad (27.12)$$

По этой причине выражением (27.10) можно пользоваться только в интервалах между соседними точками поворота, причем для каждого интервала необходимо подобрать свои значения

Рис. 31. Потенциальная яма произвольной формы с двумя точками поворота.

коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$ . Это можно сделать путем «сшивания» волновых функций около каждой точки поворота (ср. § 14) с помощью более точных аналитических выражений, чем формула (27.10).

Для наиболее интересного случая колебательного движения в потенциальной яме с двумя точками поворота  $x_0=a$  и  $x_1=b$ , которая показана на рисунке 31, процедура «сшивания» приводит к следующему выражению:

$$\Psi_I = \frac{c}{2\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_x^a |p| dx} \quad \text{для } x < a, \quad (27.13)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{II} &= \frac{c}{\sqrt{p}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_a^x p dx + \frac{\pi}{4} \right) = \\ &= \pm \frac{c}{\sqrt{p}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_x^b p dx + \frac{\pi}{4} \right) \quad \text{для } a < x < b, \end{aligned} \quad (27.14)$$

$$\Psi_{III} = \pm \frac{c}{2\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_b^x |p| dx} \quad \text{для } x > b. \quad (27.15)$$

Оставшийся коэффициент в (27.13)–(27.15) можно найти из условия нормировки, пренебрегая вкладом классически недоступных участков  $x < a$  и  $x > b$ :

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx \approx \int_a^b |\Psi(x)|^2 dx \approx c^2 \int_a^b \frac{dx}{2p} = \\ &= \frac{c^2}{2m} \int_a^b dt = \frac{c^2}{4m} T. \end{aligned} \quad (27.16)$$

При интегрировании мы заменили быстро осциллирующий квадрат синуса его средним значением и подставили период классического колебания между точками поворота  $T = 2\pi/\omega$ . Из равенства (27.16) получаем для коэффициента в волновой функции (27.14) выражение:

$$c = 2\sqrt{\frac{m}{T}} = \sqrt{\frac{2m\omega}{\pi}}. \quad (27.17)$$

Обратим внимание теперь на то, что два аналитических выражения в (27.14) описывают одну и ту же функцию. Это возможно лишь тогда, когда сумма их фаз равна целому кратному  $\pi$ :

$$\frac{1}{\hbar} \int_a^b p dx + \frac{\pi}{2} = (n + 1)\pi. \quad (27.18)$$

Целое число  $n \gg 1$  совпадает с числом нулей волновой функции и в соответствии с осцилляционной теоремой равно порядковому номеру стационарного состояния. Условие (27.18), записанное в виде интеграла

$$\frac{1}{\hbar} \oint_L p dx = 2\pi\hbar \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (27.19)$$

по полному периоду классического движения, известно как *правило квантования Бора—Зоммерфельда*. Оно было постулировано для определения уровней энергии стационарных состояний в планетарной модели атома водорода до создания квантовой механики.

Из соотношения (27.19) можно получить правило для подсчета числа состояний в заданном объеме фазового пространства. Действительно, интеграл в (27.19) равен площади, которая лежит внутри замкнутой фазовой траектории на плоскости  $x, p$ . Значит, каждому из  $n$  состояний соответствует клетка в фазовом пространстве площадью в  $2\pi\hbar$ . Произвольному элементу объема  $\Delta x \cdot \Delta p$  фазового пространства для одной степени свободы нужно сопоставить

$$\Delta N = \frac{\Delta x \cdot \Delta p}{2\pi\hbar} \quad (27.20)$$

состояний. В случае трехмерного движения сформулированное правило приводит к полученной ранее (см. § 13) формуле (13.21).

Другим интересным случаем одномерного квазиклассического движения является прохождение микрообъекта через большой потенциальный барьер произвольной формы (см. рис. 19). Из формулы (27.15) видно, что убывание волновой функции в подбарьерной области должно определяться в основном множителем

$$e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x |p| dx} \quad (27.21)$$

Коэффициент прохождения  $D$  равен отношению квадратов амплитуд в областях III и I (см. § 17). Порядок величины этого коэффициента может быть оценен по формуле:

$$D \sim \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} |p| dx \right], \quad (27.22)$$

$$|p| = \sqrt{2m(U-E)}.$$

Условие квазиклассичности состоит в том, что все другие факторы должны давать менее существенные эффекты по сравнению с множителем (27.21). Для этого барьер должен быть настолько «слабо проницаемым», чтобы условия около точки поворота  $x_1$

на рисунке 19 и точки  $x_1$  на рисунке 31 почти совпадали. Значит, квазиклассическая формула (27.22) применима лишь для достаточно высоких и широких потенциальных барьеров, когда  $D \ll 1$ .

## Задачи к главе 5

5.1. Определить изменение энергии основного состояния осциллятора при учете ангармонической поправки  $\Delta U(x) = \alpha x^3$ .

Решение. Среднее значение возмущения  $\overline{\Delta U(x)}$  в любом состоянии равно нулю. Поэтому поправка первого порядка к уровню энергии отсутствует. Используя явный вид невозмущенных волновых функций осциллятора (15.15)–(15.17), можно показать, что

$$\langle n | x | n-1 \rangle = \langle n-1 | x | n \rangle = \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}},$$

причем все другие матричные элементы координаты  $x$  равны нулю. Матричные элементы возмущения можно выразить через матричные элементы координаты следующим образом:

$$\langle n | \Delta U(x) | n' \rangle = \sum_{m, l} \alpha \langle n | x | m \rangle \langle m | x | l \rangle \langle l | x | n' \rangle.$$

Отличны от нуля только матричные элементы возмущения вида:

$$\begin{aligned} \langle n | \Delta U(x) | n-3 \rangle &= \langle n-3 | \Delta U(x) | n \rangle = \\ &= \alpha \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{3/2} \sqrt{n(n-1)(n-2)}, \end{aligned}$$

$$\langle n | \Delta U(x) | n-1 \rangle = \langle n-1 | \Delta U(x) | n \rangle = 3\alpha \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{3/2}.$$

Воспользовавшись этими значениями, получим во втором порядке теории возмущения:

$$\Delta E = \sum_l \frac{\langle n | \Delta U(x) | l \rangle \langle l | \Delta U(x) | n \rangle}{\hbar\omega(n-l)} = -\frac{15\alpha^2}{4\hbar\omega} \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \left( n^2 + n + \frac{11}{30} \right).$$

Изменение энергии основного состояния ( $n = 0$ ) равно:

$$\Delta E_0 = -\frac{11\alpha^2\hbar^2}{8m^3\omega^4}.$$

5.2. Определить поправки первого порядка к двухкратно вырожденному уровню энергии и правильные собственные векторы в нулевом приближении.

Решение. Секулярное уравнение (24.9) имеет в этом случае вид:

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0.$$

Из него находим поправки первого порядка к уровню энергии:

$$E^{(1)} = \frac{1}{2} \{ V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4 |V_{12}|^2} \}.$$

Подставляя найденные значения в (24.8), получаем коэффициенты разложения правильных собственных векторов:

$$\langle \Psi_1^{(0)} | \Psi \rangle = \left\{ \frac{V_{12}}{2|V_{12}|} \left[ 1 \pm \frac{V_{11} - V_{22}}{\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4 |V_{12}|^2}} \right] \right\}^{1/2},$$

$$\langle \Psi_2^{(0)} | \Psi \rangle = \pm \left\{ \frac{V_{21}}{2|V_{12}|} \left[ 1 \mp \frac{V_{11} - V_{22}}{\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4 |V_{12}|^2}} \right] \right\}^{1/2}.$$

5.3 Определить вероятность перехода заряженного осциллятора из основного состояния в возбужденное под влиянием внезапно включенного однородного электрического поля  $E_0$ .

Решение. Потенциальную энергию осциллятора в однородном электрическом поле можно записать в виде:

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 - q |E_0| x = \frac{m\omega^2}{2} (x - x_0)^2 + \text{const},$$

$$x_0 = q |E_0| / m\omega^2.$$

Это выражение имеет вид энергии линейного осциллятора со сдвинутым положением равновесия. Следовательно, волновая функция возмущенного осциллятора равна  $\Psi_n(x - x_0)$ , где  $\Psi_n(x)$  определяется формулами (15.15)–(15.17). Вероятность перехода определяется коэффициентами разложения возмущенной функции в ряд по невозмущенным функциям  $\Psi_k^{(0)}(x) = \Psi_k(x)$ :

$$a_k = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x) \Psi_0(x - x_0) dx = \frac{(-1)^k}{\sqrt{2k\pi k!}} e^{-\xi_0^2/2} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi\xi_0} \frac{d^k}{d\xi^k} e^{-\xi^2 + 2\xi\xi_0} d\xi,$$

$$\xi_0 = x_0 \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} = q |E_0| / \sqrt{m\hbar\omega^3}.$$

Путем  $k$ -кратного интегрирования по частям интеграл в этом выражении приводится к виду:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2 + \xi\xi_0} d\xi = \sqrt{\pi} e^{\xi_0^2/4}.$$

В результате для искомой вероятности перехода получим:

$$w_{k0} = |a_k|^2 = \frac{\xi_0^{2k}}{2k k!} e^{-\xi_0^2/2}.$$

5.4 Вычислить время жизни и ширину уровня  $2p$ -состояния атома водорода относительно радиационного перехода.

Решение. Согласно формулам (26.7) — (26.8):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\omega^3 e^2}{3\hbar c^3} \{ |\langle 1s | x | 2p \rangle|^2 + |\langle 1s | y | 2p \rangle|^2 + |\langle 1s | z | 2p \rangle|^2 \}.$$

Радиационные переходы могут происходить равновероятно из состояний с проекциями момента количества движения  $m=1, 0, -1$ . Поэтому можно ограничиться вычислением матричных элементов для одного из этих состояний. Для перехода  $m=0, \rightarrow m=0$  отличен от нуля лишь матричный элемент от координаты  $z$ :

$$\int \Psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) z \Psi_{2,1,0}(\mathbf{r}) dV = \int_0^{\infty} R_{1,0}(r) r R_{2,1}(r) r^2 dr \times \\ \times \int Y_{0,0}(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{1,0}(\theta, \varphi) d\Omega.$$

Подставляя волновые функции (20.13), (20.14), получим следующие значения радиального и углового интегралов:

$$\int_0^{\infty} R_{1,0}(r) R_{2,1}(r) r^3 dr = \frac{r_B}{\sqrt{6}} \int_0^{\infty} \rho^4 e^{-3\rho/2} d\rho = \frac{r_B}{\sqrt{6}} \left( \frac{4}{3} \right)^4,$$

$$\int Y_{0,0}(\theta, \varphi) Y_{1,0}(\theta, \varphi) \cos \theta d\Omega = \frac{i\sqrt{3}}{4\pi} \int \cos^2 \theta d\cos \theta d\varphi = \frac{i}{\sqrt{3}}.$$

Для энергии излученного фотона можно записать:

$$\hbar\omega = E(2p) - E(1s) = \\ = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \left( 1 - \frac{1}{4} \right) = \frac{3m_e e^4}{8\hbar^2}.$$

Отсюда находим время жизни:

$$\tau = \frac{\hbar c^3}{\omega^3 e^2 r_B^2} \cdot \frac{3^{11}}{2^{17}} = \\ = \left( \frac{\hbar c}{e^2} \right)^5 \frac{\hbar}{m_e c^2} \left( \frac{3}{2} \right)^8; \\ \tau = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ сек.}$$

Этому времени жизни соответствует ширина уровня

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ эв.}$$

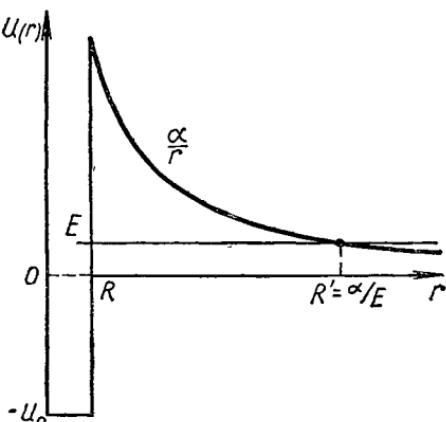


Рис. 32. Потенциальная яма с кулоновским барьером.

5.5 Определить вероятность выхода частицы с нулевым моментом количества движения из центрально-симметрической потенциальной ямы, изображенной на рисунке 32.

Решение. Применяя квазиклассическую формулу (27.22) к радиальному движению, получаем для искомой вероятности выражение:

$$w \sim \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_R^{\alpha/E} \sqrt{2m \left( \frac{\alpha}{r} - E \right)} dr \right\} = \\ = \exp \left\{ -\frac{2\alpha}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \left[ \arccos \sqrt{\frac{ER}{\alpha}} - \sqrt{\frac{ER}{\alpha} \left( 1 - \frac{ER}{\alpha} \right)} \right] \right\}.$$

В случае высокого потенциального барьера (когда  $U(R) \gg E$ ) эта формула переходит в более простое выражение:

$$w \approx \exp \left\{ -\frac{\pi\alpha}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \right\}.$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Давыдов. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
3. Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики. М., «Высшая школа», 1961.

## ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ



### § 28. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ О СТОЛКНОВЕНИИ ЧАСТИЦ

Столкновение частиц — это, пожалуй, самый фундаментальный физический процесс, так как он лежит в основе почти всех явлений микромира. При столкновении происходит переход рассматриваемых материальных объектов из некоторого начального состояния, которое называют иногда *входным каналом процесса*, в некоторое конечное состояние (*выходной канал процесса*). Входной канал характеризуется набором физических величин  $A$ , описывающих сталкивающиеся частицы, выходной канал — набором величин  $B$ , описывающих конечные продукты. Все столкновения подразделяются на два общих класса — *неупругие* и *упругие*. При неупругом столкновении конечные продукты отличаются от сталкивающихся частиц. В дальнейшем мы подробно рассмотрим только упругое столкновение (*рассеяние*) бесспиновых частиц, при котором единственным результатом столкновения является изменение импульсов частиц. Для простоты будем считать, что изменение типа частиц при столкновении в силу тех или иных причин невозможно. В таких случаях говорят, что *неупругие выходные каналы закрыты*. Это может быть следствием, например, закона сохранения энергии.

В экспериментальных условиях рассеяние реализуется обычно при взаимодействии потока одинаковых частиц с какой-либо мишенью — совокупностью частиц того же самого или другого типа. В результате взаимодействия «падающие» частицы рассеиваются во все стороны. Падающие и рассеянные частицы отделяют друг от друга, коллимируя сравнительно узкие пучки на большом расстоянии от области взаимодействия (рис. 33). Имеющиеся в реальном эксперименте плотности частиц в пучках и в мишенях настолько малы, что можно пренебречь одновременным взаимодействием трех или более сталкивающихся частиц. Учитывая это, будем считать, что взаимодействие пучка частиц с мишенью происходит посредством ряда независимых парных столкновений одной из частиц пучка с одной из частиц мишени. Таким образом, исследование поведения пучков частиц сводится к задаче о столкновении двух частиц, взаимодействующих по определенному закону  $U(r)$ , где  $r$  — взаимное расстояние<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Для определенности будем считать, что 1-я частица — это падающая частица пучка, а 2-я частица — это покоящаяся в начальной стадии частица мишени.

### Детектор рассеянных частиц

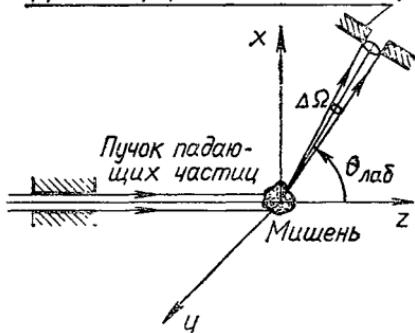


Рис. 33. Схема опыта по рассеянию частиц.

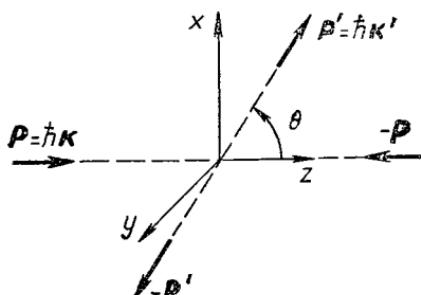


Рис. 34. Схема столкновения двух частиц в системе центра инерции.

Движение двух частиц удобно рассматривать в системе отсчета, связанной с центром инерции. Как показано в § 18, мы будем иметь дело тогда лишь с относительным движением, которое эквивалентно движению одной фиктивной частицы с приведенной массой  $m_{12} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  в потенциальном поле  $U(\mathbf{r})$ . В начальном состоянии частица движется свободно на бесконечно большом расстоянии с импульсом  $\mathbf{p} = m_{12} \mathbf{v}$ , который имеет смысл относительного импульса двух реальных частиц, двигающихся навстречу друг другу. Численно он совпадает с импульсом одной из сталкивающихся частиц в системе центра инерции. В конечном состоянии фиктивная частица движется на бесконечно большом расстоянии с импульсом  $\mathbf{p}' = m_{12} \mathbf{v}'$ , который имеет смысл относительного импульса разлетающихся после столкновения реальных частиц. В силу закона сохранения энергии  $\mathbf{p} = \mathbf{p}'$ , поэтому мы пришли к задаче об упругом рассеянии одной частицы на потенциале  $U(\mathbf{r})$ . Заметим, что эта задача является обобщением на случай трех измерений рассмотренной в § 17 одномерной задачи о прохождении частицы через потенциальный барьер  $U(x)$ . При одномерном движении результатом «рассеяния» на потенциале  $U(x)$  могло быть только движение назад — отражение от потенциала. В трехмерной задаче результатом рассеяния может быть движение под любым углом  $\theta$  к начальному направлению движения. Угол  $\theta$  совпадает с углом между импульсами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{p}'$ . При решении задачи естественно воспользоваться сферическими координатами  $r, \theta, \phi$ , направив полярную ось  $z$  по начальному импульсу  $\mathbf{p}$ , как показано на рисунке 34.

В классической физике столкновение рассматривают обычно как процесс, зависящий явно от времени. В квантовой механике рассматривают эквивалентную стационарную задачу, как это сделано в случае одномерного движения через потенциальный барьер (см. § 17). Процесс рассеяния описывается волновой

функцией  $\Psi_A(\mathbf{r})$ , которая является решением уравнения Шредингера (18.11) при положительных значениях энергии:

$$E = E_{\text{ц.и.}} = \frac{p^2}{2m_{12}} > 0. \quad (28.1)$$

Индексом состояния служит импульс, характеризующий начальную стадию процесса:

$$A \sim \mathbf{p} = \{0, 0, p\}. \quad (28.2)$$

В отличие от задач о связанных состояниях волновая функция не является теперь собственной функцией операторов  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и  $\hat{L}_z$ . На больших расстояниях она должна описывать свободное движение падающих и рассеянных частиц. Падающие частицы описываются плоской волной  $a e^{i \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar}$ , которой соответствует плотность потока

$$j_{\text{пад}} = v |a|^2. \quad (28.3)$$

Рассеянные частицы должны описываться расходящейся сферической волной, имеющей асимптотический вид

$$a f(\theta, \phi) \frac{e^{i \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar}}{r}. \quad (28.4)$$

Таким образом, в соответствии с постановкой задачи уравнение Шредингера (18.11) необходимо решить при следующих *асимптотических граничных условиях*:

$$\Psi_p(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\rightarrow} a \left\{ e^{i \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar} + f(\theta, \phi) \frac{e^{i \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar}}{r} \right\}. \quad (28.5)$$

Задача теории рассеяния состоит в вычислении потока рассеянных частиц на большом расстоянии от области взаимодействия. Очевидно, что число частиц, рассеянных в единицу времени в небольшой телесный угол  $\Delta\Omega$ , пропорционально потоку падающих частиц (28.3) и величине телесного угла:

$$\Delta N_{\text{расс}} = j_{\text{пад}} \cdot \Delta\Omega \cdot \sigma(\theta, \phi). \quad (28.6)$$

Коэффициент пропорциональности  $\sigma(\theta, \phi)$  в (28.6) называется *дифференциальным эффективным сечением* (или просто *сечением*) *рассеяния*. Число рассеянных частиц  $\Delta N_{\text{расс}}$  можно выразить обычным образом через плотность потока  $j_{\text{расс}}$ :

$$\Delta N_{\text{расс}} = j_{\text{расс}} \cdot r^2 \Delta\Omega. \quad (28.7)$$

Величина  $j_{\text{расс}}$  задается формулой (11.9), куда в качестве волновой функции нужно подставить рассеянную волну (28.4). При этом нас интересует лишь радиальная составляющая вектора плотности потока, так как рассматривается движение рассеянных частиц через сферическую поверхность большого радиуса.

Сравнивая (28.6) и (28.7), получаем:

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (28.8)$$

Входящая в асимптотическое выражение (28.5) функция  $f(\theta, \varphi)$  определяет интенсивность рассеяния. Поэтому ее называют *амплитудой рассеяния*.

Наряду с дифференциальным сечением представляет интерес *полное сечение упругого рассеяния*:

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega. \quad (28.9)$$

Очевидно, что

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (28.10)$$

Сечение рассеяния имеет размерность площади и измеряется обычно в особых единицах—барнах ( $1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$ ). Дифференциальное сечение измеряется в барнах на стерадиан. Укажем для справок, что дифференциальное сечение в системе отсчета, связанной с покоящейся мишенью (лабораторная система), следующим образом связано с сечением (28.10):

$$\sigma_{\text{лаб}}(\theta_{\text{лаб}}, \varphi_{\text{лаб}}) = \frac{(1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos \theta)^{3/2}}{|1 + \gamma \cos \theta|} \sigma(\theta, \varphi), \quad (28.11)$$

$$\gamma = m_1/m_2.$$

Оно является функцией углов рассеяния  $\theta_{\text{лаб}}$ ,  $\varphi_{\text{лаб}}$  в лабораторной системе. Выражение (28.11) получено из условия одинакости числа частиц, рассеянных в одном и том же пространственном направлении и подсчитанных один раз в лабораторной системе отсчета, а другой раз—в системе центра инерции:

$$\sigma_{\text{лаб}}(\theta_{\text{лаб}}, \varphi_{\text{лаб}}) d\Omega_{\text{лаб}} = \sigma(\theta, \varphi) d\Omega. \quad (28.12)$$

Связь между углами, характеризующими это направление в лабораторной системе и системе центра инерции, задается равенствами:

$$\operatorname{tg} \theta_{\text{лаб}} = \frac{\sin \theta}{\gamma + \cos \theta}, \quad (28.13)$$

$$\varphi_{\text{лаб}} = \varphi.$$

Из соотношения (28.12) вытекает, что полное сечение  $\sigma$  одинаково в разных системах отсчета, т. е. является инвариантной характеристикой парного взаимодействия частиц. В следующих параграфах будут рассмотрены конкретные примеры вычисления сечений для центрально-симметрического взаимодействия вида (18.1). В силу аксиальной симметрии задачи в этом случае амплитуда рассеяния и дифференциальное сечение не зависят от азимутального угла  $\varphi$ .

## § 29. БОРНОВСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ АМПЛИТУДЫ РАССЕЯНИЯ

Запишем уравнение Шредингера (18.11) в виде:

$$(\Delta + k^2) \Psi_p(r) = \frac{2m_{12}}{\hbar^2} U(r) \Psi_p(r),$$

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m_{12}E}}{\hbar}, \quad (29.1)$$

и рассмотрим правую часть как неоднородный член дифференциального уравнения. Тогда решение можно записать с помощью функции Грина  $G(r, r')$  однородного уравнения (см. приложение B):

$$\Psi_p(r) = \Phi(r) + \int G(r, r') \frac{2m_{12} U(r')}{\hbar^2} \Psi_p(r') dV'. \quad (29.2)$$

Здесь  $\Phi(r)$  — общее решение однородного уравнения. Входящая в (29.2) функция Грина удовлетворяет уравнению

$$(\Delta + k^2) G(r, r') = \delta^3(r - r'). \quad (29.3)$$

Асимптотические условия (28.5) будут выполнены, если функцию  $\Phi(r)$  взять в виде падающей плоской волны, а функцию Грина — в виде расходящейся волны:

$$G(r, r') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|}. \quad (29.4)$$

Чтобы убедиться в этом, разложим (29.4) по степеням  $r'/r$ . Учитывая, что  $|r-r'| \approx r - rr'/r$ , и подставляя функцию Грина в (29.2), получим:

$$\Psi_p(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} e^{ikr} - \frac{m_{12}}{2\pi\hbar^2} \cdot \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik'r'} U(r') \Psi_p(r') dV',$$

$$k' = kr/r. \quad (29.5)$$

Выражение (29.5) совпадает с (28.5) при выполнении условия

$$f(\theta) = -\frac{m_{12}}{2\pi\hbar^2} \int e^{-ik'r'} U(r') \Psi_p(r') dV'. \quad (29.6)$$

Для простоты мы выбрали простейшее значение нормировочного коэффициента  $a = 1$  при плоской волне.

Мы получили формулу, выражющую амплитуду рассеяния через волновую функцию относительного движения. Ее легко использовать для приближенного вычисления амплитуды рассеяния в виде разложения по потенциалу  $U(r)$ . Такое разложение эквивалентно решению исходного уравнения (29.1) методом теории возмущений. В нулевом порядке рассеяние отсутствует, а волновая функция совпадает с падающей волной:

$$\Psi_p^{(0)}(r) = e^{ikr}. \quad (29.7)$$

Следующее, приближение получается рассмотрением членов первого порядка уравнения (29.1):

$$(\Delta + k^2) \Psi_p^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{2m_{12}}{\hbar^2} U(\mathbf{r}) \Psi_p^{(0)}(\mathbf{r}). \quad (29.8)$$

Амплитуда рассеяния в первом порядке теории возмущений получается подстановкой (29.7) в формулу (29.6):

$$f(\theta) \approx f^{(1)}(\theta) = -\frac{m_{12}}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') dV',$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}. \quad (29.9)$$

Заметим, что величина (29.9) с точностью до постоянного множителя совпадает с фурье-компонентой потенциала для переданного импульса

$$\hbar\mathbf{q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}, \quad \hbar q = 2p \sin \frac{\theta}{2}. \quad (29.10)$$

Приближенное выражение (29.9) для амплитуды рассеяния было впервые получено М. Борном в 1926 г., поэтому его называют *борновским приближением*. В предельном случае малых энергий экспоненциальный множитель под интегралом (29.9) можно заменить единицей:

$$f^{(1)}(\theta) \xrightarrow{k \rightarrow 0} -\frac{m_{12}}{2\pi\hbar^2} \int U(\mathbf{r}') dV'. \quad (29.11)$$

Амплитуда (29.11) не зависит от угла рассеяния  $\theta$ . Это приводит к *изотропному рассеянию*.

Выясним условия применимости борновского приближения. Для этого придется отдельно рассмотреть два случая: случай малых энергий  $kR_{\text{эфф}} \ll 1$  и случай больших энергий  $kR_{\text{эфф}} \gg 1$ . Здесь  $R_{\text{эфф}}$  имеет смысл некоторого *эффективного радиуса*<sup>1</sup>, в пределах которого потенциал заметно отличен от нуля. В любом случае необходимо потребовать, чтобы поправка первого порядка волновой функции  $\Psi_p^{(1)}$  была значительно меньше невозмущенной функции (29.7):

$$|\Psi_p^{(1)}(\mathbf{r})| \ll 1. \quad (29.12)$$

В случае малых энергий можно считать, что

$$|\Psi_p^{(1)}(\mathbf{r})| \ll \left| \frac{f^{(1)}(\theta)}{r} e^{ikr} \right|_{r \sim R_{\text{эфф}}} \sim \frac{|f^{(1)}(\theta)|}{R_{\text{эфф}}},$$

откуда получаем следующее условие:

$$|f^{(1)}(\theta)| \ll R_{\text{эфф}}. \quad (29.13)$$

<sup>1</sup> Подобную величину можно ввести только для короткодействующих потенциалов, поэтому указанные ниже оценки несправедливы для медленно убывающих на бесконечности потенциалов

Оценив величину амплитуды с помощью интеграла (29.11), это условие можно переписать в виде

$$m_{12} |U_{\text{эфф}}| R_{\text{эфф}}^2 / \hbar^2 \ll 1, \quad (29.14)$$

где  $U_{\text{эфф}}$  — эффективное значение потенциала в области  $r \leq R_{\text{эфф}}$ . Если мы рассматриваем рассеяние на потенциальной яме, то условие (29.14) означает отсутствие отрицательных уровней энергии [ср. (14.11) для прямоугольной ямы]. Значит, борновское приближение применимо тогда, когда сталкивающиеся частицы не могут образовывать связанных состояний.

В случае больших энергий для нахождения поправки к волновой функции будем решать уравнение (29.8) подстановкой

$$\Psi_p^{(1)}(\mathbf{r}) = e^{ikz} \chi(\mathbf{r}). \quad (29.15)$$

При этом можно сохранить лишь низшие члены разложения по  $1/k$ . В слагаемом  $\Delta \Psi_p^{(1)}$  достаточно сохранить те члены, которые получаются дифференцированием множителя  $e^{ikz}$ . Тогда уравнение (29.8) примет вид:

$$2ik \frac{\partial}{\partial z} \chi(\mathbf{r}) = \frac{2m_{12}}{\hbar^2} U(\mathbf{r}).$$

После его интегрирования приходим к следующему выражению для поправки к волновой функции:

$$\Psi_p^{(1)}(\mathbf{r}) = e^{ikz} \frac{m_{12}}{i\hbar^2 k} \int U(\mathbf{r}) dz \sim \frac{m_{12}}{\hbar^2 k} U_{\text{эфф}} R_{\text{эфф}}.$$

Подставляя полученную оценку в (29.12), получаем условие

$$\frac{m_{12} |U_{\text{эфф}}| R_{\text{эфф}}^2}{\hbar^2 (k R_{\text{эфф}})} \ll 1. \quad (29.16)$$

Обратим внимание на то, что это более слабое условие, чем (29.14), так как в его левой части имеется дополнительный малый множитель  $1/k R_{\text{эфф}} \ll 1$ . Значит, при высоких энергиях имеются более благоприятные условия для использования борновского приближения.

## § 30. МЕТОД ПАРЦИАЛЬНЫХ ВОЛН

Решение уравнения Шредингера (29.1) для центрально-симметрического взаимодействия может быть записано в виде разложения по функциям вида (18.19), которые соответствуют состояниям с определенным моментом импульса  $l$ . В разложение войдут только состояния с проекцией момента  $m=0$ , так как задача о рассеянии имеет азимутальную симметрию. Запишем это разложение в виде:

$$\Psi_p(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\Phi_l(r)}{kr} P_l(\cos \theta), \quad (30.1)$$

где  $P_l(z)$ —полиномы Лежандра (16.19), а  $\phi_l(r)$ —радиальные функции типа (19.1). Радиальные функции удовлетворяют уравнению (19.2) с положительными значениями энергии  $E > 0$  и граничному условию (19.4). В отличие от случая отрицательных энергий уравнение (19.2) при  $r \rightarrow \infty$  имеет вид:

$$\begin{aligned}\phi_l''(r) + k^2 \phi_l(r) &= 0, \\ k &= \sqrt{2m_{12}E/\hbar}.\end{aligned}\quad (30.2)$$

Оно имеет осциллирующее решение

$$e^{i\delta_l} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right) = \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + (-i)^l e^{i\delta_l} \sin \delta_l \cdot e^{ikr}, \quad (30.3)$$

где  $\delta_l$ —произвольное действительное число. Функциям (30.3) соответствует асимптотика волновой функции (30.1) следующего вида:

$$\begin{aligned}\Psi_p(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} & \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - \pi l/2)}{kr} P_l(\cos \theta) + \\ & + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{e^{i\delta_l} \sin \delta_l}{kr} P_l(\cos \theta) e^{ikr}.\end{aligned}\quad (30.4)$$

Первая сумма в (30.4) совпадает с разложением плоской волны по полиномам Лежандра (см. задачу 6.2). Значит, мы получим асимптотику типа (28.5) при условии

$$f_l(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) f_l P_l(\cos \theta), \quad (30.5)$$

$$f_l = \frac{e^{i\delta_l} \sin \delta_l}{k} = \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2ik} = \frac{1}{k \operatorname{ctg} \delta_l - ik}. \quad (30.6)$$

Отдельные слагаемые в суммах (30.1) и (30.5) называют *парциальными волнами*, а сами суммы—*разложениями по парциальным волнам*. Коэффициент разложения (30.6)—это *парциальная амплитуда рассеяния*, а величина  $\delta_l$ —это так называемая *фаза рассеяния*.

Для парциальных амплитуд можно написать соотношение, аналогичное (29.6). Для этого в левую часть равенства (29.6) нужно подставить (30.5) и разложить по полиномам Лежандра подынтегральное выражение правой части равенства. Сравнивая после вычисления интеграла парциальные волны в правой и левой частях, получим:

$$f_l = -\frac{2m_{12}}{\hbar^2 k^2} \int_0^{\infty} \phi_l^{(0)}(r) U(r) \phi_l(r) dr. \quad (30.7)$$

Здесь  $\phi_l^{(0)}(r)$ —это радиальная часть разложения плоской волны (29.7), записанного аналогично (30.1). Другими словами, функция

$\Phi_l^{(0)}(r)$  — это радиальная функция  $\phi_l(r)$  в нулевом приближении теории возмущений, когда потенциал  $U(r) \rightarrow 0$ . Радиальная часть плоской волны имеет вид (см. задачи 6.1 и 6.2):

$$\Phi_l^{(0)}(r) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) \approx \begin{cases} \frac{(kr)^{l+1}}{(2l+1)!!} & \text{для } kr \ll 1, \\ \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) & \text{для } kr \gg 1. \end{cases} \quad (30.8)$$

Борновскому приближению (29.9) соответствует формула:

$$f_l^{(1)} = -\frac{2m_{12}}{\hbar^2 k^2} \int_0^\infty U(r) [\Phi_l^{(0)}(r)]^2 dr, \quad (30.9)$$

которая получается заменой  $\phi_l(r) \rightarrow \Phi_l^{(0)}(r)$  в (30.7).

Формулы (30.7), (30.9) нетрудно использовать для оценки парциальных амплитуд при малых энергиях  $kR_{\text{эфф}} \ll 1$ . Подставляя в правую часть формул асимптотическое значение (30.8), получаем следующую оценку:

$$f_l \approx -\frac{2m_{12}k^{2l}}{\hbar^2 [(2l+1)!!]^2} \int_0^{R_{\text{эфф}}} r^{2l+2} U(r) dr \sim -\frac{2m_{12}U_{\text{эфф}} R_{\text{эфф}}^{2l}}{\hbar^2 [(2l+1)!!]^2} (kR_{\text{эфф}})^{2l}. \quad (30.10)$$

Отсюда видно, что в предельном случае малых энергий парциальная амплитуда для  $l > 0$  стремится к нулю по закону

$$f_l \sim k^{2l} \sim E^l, \quad (30.11)$$

если  $U(r)$  убывает на больших расстояниях быстрее, чем  $1/r^{2l+3}$ . Указанное условие требуется для того, чтобы можно было пре-небречь вкладом отброшенной при оценке (30.10) области интегрирования  $r > R_{\text{эфф}}$ . Все парциальные амплитуды оказываются малыми по сравнению с амплитудой  $s$ -рассеяния ( $l = 0$ ), которая приводит к изотропному рассеянию. Этот результат мы уже получили ранее из формулы (29.11).

Дифференциальное сечение рассеяния получается возведением в квадрат разложения (30.5), в результате чего получаются квадраты парциальных волн и смешанные произведения различных парциальных волн. Значит, угловая зависимость сечения частично обусловлена интерференцией волн с различными  $l$ . При малых энергиях можно ограничиться  $s$ - и  $p$ -волнами, что приводит к угловой зависимости

$$\sigma(\theta) = |f_0|^2 + 3(f_0 f_1^* + f_0^* f_1) \cos \theta + 9|f_1|^2 \cos^2 \theta. \quad (30.12)$$

На рисунке 35 показаны примеры угловой зависимости при разных соотношениях между  $s$ - и  $p$ -амплитудами. При больших энергиях существенный вклад дают волны с большими значениями орбитального момента. В этих условиях можно получить волновой

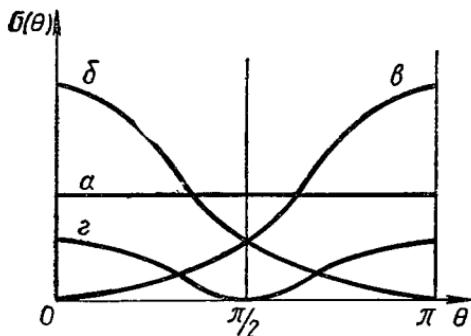


Рис. 35. Угловое распределение при рассеянии с учетом  $s$ - и  $p$ - волн: а) случай  $f_1=0$ ; б) случай  $f_1=f_0/3$ ; в) случай  $f_1=-f_0/3$ ; г) случай  $f_0=0$

тегрировать квадрат разложения ортогональности полиномов Лежандра с разными  $l$  при интегрировании исчезают интерференционные члены и остается сумма парциальных сечений:

$$\sigma = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l, \quad \sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (30.13)$$

Заметим, что при любом значении фазы рассеяния парциальное сечение не может быть больше некоторого максимального значения:

$$\sigma_l \leq (\sigma_l)_{\max} = \frac{4\pi (2l+1)}{k^2} = 4\pi \lambda^2 (2l+1), \quad (30.14)$$

которое соответствует значению  $\delta_l = \pi/2$ .

### § 31. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЫЕ СЛУЧАИ РАССЕЯНИЯ

При некоторых взаимодействиях существенный вклад в сечение дает какая-либо отдельная парциальная волна. Если энергия сталкивающихся частиц мала, то практически всегда оказывается справедливым закон (30.11) и вытекающее отсюда существенное значение  $s$ -амплитуды. Рассмотрим общие свойства  $s$ -амплитуды при малых энергиях.

Подставим разложение по  $k^2$  величины  $k \operatorname{ctg} \delta_0$

$$k \operatorname{ctg} \delta_0 \approx -\frac{1}{a_0} + b_0 k^2 \quad (31.1)$$

пакет, имеющий острый максимум при определенном значении угла рассеяния  $\theta$ . Такой случай соответствует классическому движению по определенной орбите, на которую частица попадает при определенном параметре столкновения. Заметим, что классический предел получается при больших значениях квантовых чисел, что уже было отмечено в § 13 для финитного движения.

Для нахождения полного сечения (28.9) нужно проинтегрировать (30.5) по всем углам. Из-за

в одно из выражений (30.6). Входящий в (31.1) параметр  $a_0$ , который называется *длиной рассеяния*, определяет предельное значение рассеяния при  $E \rightarrow 0$ :

$$f_0 \xrightarrow[E \rightarrow 0]{} -a_0, \quad (31.2)$$

$$\sigma \xrightarrow[E \rightarrow 0]{} 4\pi a_0^2. \quad (31.3)$$

Формулы (31.2), (31.3) соответствуют приближению, которое получается, если в разложении (31.1) сохранить лишь нулевой член (*приближение длины рассеяния*). Если взаимодействие является неинтенсивным, то знак длины рассеяния совпадает со знаком потенциала, что видно из формулы (30.10). Значит, рассеянию на неглубокой потенциальной яме соответствует отрицательная длина рассеяния. При малых значениях энергии

$$f_0 \approx \frac{1}{-1/a_0 - ik}, \quad (31.4)$$

$$\sigma \approx \frac{4\pi}{(1/a_0)^2 + k^2} = \frac{2\pi\hbar^2}{m_{12}} \cdot \frac{1}{E + \varepsilon}, \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m_{12}a_0^2}. \quad (31.5)$$

Формула (31.5) оказывается хорошим приближением в достаточно широкой энергетической области при больших длинах рассеяния  $a_0$ , когда сечение рассеяния близко к своему максимальному значению (30.14). В следующем параграфе будет показано, что такой случай, как говорят, *резонансного рассеяния* реализуется на потенциальной яме, в которой имеется близкий к нулю уровень энергии  $E = -\varepsilon$ . Однако резонансное рассеяние будет наблюдаться также на потенциальных ямах, в которых нет уровня энергии, если параметры ямы таковы, что при их небольшом изменении уровень энергии появится (см. § 14). В силу непрерывной зависимости длины рассеяния от параметров ямы рассеяние все равно будет резонансным; но оно будет происходить, как говорят, за счет существования *виртуального уровня энергии*.

Параметр  $b_0$  в (31.1) записывают обычно в виде  $b_0 = R_{\text{эфф}}/2$ , так как указанная связь с радиусом действия потенциала имеет место для прямоугольной ямы. Если сохранить оба выписанных в (31.1) члена разложения, то получим так называемое *приближение эффективного радиуса взаимодействия*:

$$f_0 \approx \frac{1}{-1/a_0 + \frac{1}{2} R_{\text{эфф}} k^2 - ik}, \quad (31.6)$$

$$\sigma \approx \frac{4\pi}{\left(1/a_0 - \frac{1}{2} R_{\text{эфф}} k^2\right)^2 + k^2} \approx \frac{2\pi\hbar^2 (1 + R_{\text{эфф}}/a_0)}{m_{12} (E + \varepsilon)}. \quad (31.7)$$

Формулы (31.6), (31.7) сыграли важную роль при исследовании ядерных взаимодействий, так как позволили оценить радиус действия ядерных сил из экспериментальных данных по рассеянию.

Например, изучая энергетическую зависимость сечения рассеяния нейтрона на протоне и находя по экспериментальным данным график функции (31.1), получили следующие величины эффективного радиуса для двух значений полного спина  $S$ :

$$R_{\text{эфф}} = \begin{cases} 2,67 \cdot 10^{-13} \text{ см} & \text{для } S = 0, \\ 1,70 \cdot 10^{-13} \text{ см} & \text{для } S = 1. \end{cases} \quad (31.8)$$

Одновременно нашли значения длин рассеяния нейтрона на протоне:

$$a_0 = \begin{cases} -23,7 \cdot 10^{-13} \text{ см} & \text{для } S = 0, \\ 5,39 \cdot 10^{-13} \text{ см} & \text{для } S = 1. \end{cases} \quad (31.9)$$

Обратим внимание на следующее важное обстоятельство. Сечение рассеяния при малых энергиях приблизительно равно площади круга с радиусом  $|2a_0|$ , причем этот радиус может сильно отличаться от радиуса действия потенциала  $R_{\text{эфф}}$ . Рассеяние может существовать даже в пределе при  $R_{\text{эфф}} \rightarrow 0$ . Подобный результат противоречит классическим представлениям, согласно которым сечение равно попечной площади, охватывающей возможные значения прицельных параметров. Очевидно, что для прицельных параметров, больших радиуса действия сил, рассеяние не происходит. Поэтому классическое сечение всегда имеет порядок величины  $\pi R_{\text{эфф}}^2$ . Сильное отличие квантовомеханического сечения от этого значения свидетельствует о существенной роли волновых свойств при малых энергиях сталкивающихся частиц.

Рассмотрим теперь другой важный случай резонансного рассеяния, когда некоторая фаза  $\delta_t \approx \pi/2$ . Разложим  $\text{ctg } \delta_t$  в ряд по степеням энергии в окрестности точки  $E = E_r$ , в которой  $\delta_t = \pi/2$  и  $\text{ctg } \delta_t = 0$ . Разложение запишем в следующем виде:

$$\text{ctg } \delta_t \approx \frac{2}{\Gamma} (E_r - E). \quad (31.10)$$

Подставляя (31.10) в (30.13), получаем так называемую *формулу Брейта—Вигнера*<sup>1</sup>:

$$\sigma_t = \frac{\pi (2l+1) \lambda^2 \Gamma^2}{(E - E_r)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (31.11)$$

Формулам (31.10) и (31.11) соответствует показанная на рисунках 36 и 37 энергетическая зависимость фазы рассеяния и сечения рассеяния. Параметр  $\Gamma$  имеет смысл ширины области, в которой расположен резонансный энергетический пик, поэтому он называется *шириной резонанса*. Случай брейт-вигнеровского резонанса

<sup>1</sup> Стого говоря, указанное название употребляют для более общего случая столкновения, когда возможны неупругие процессы. Если неупругие каналы закрыты, то соответствующие формулы переходят в (31.11).

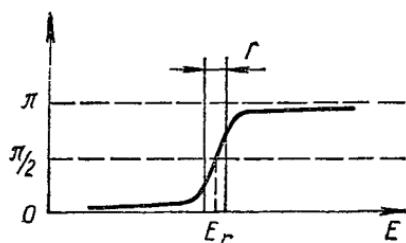


Рис. 36. Энергетическая зависимость фазы рассеяния в случае брэйт-вигнеровского резонанса.

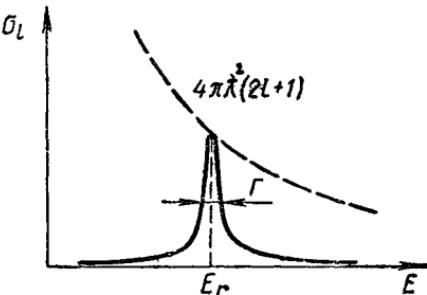


Рис. 37. Энергетическая зависимость сечения рассеяния в случае брэйт-вигнеровского резонанса.

можно интерпретировать как возможность существования квазидискретного уровня аналогично указанному выше случаю виртуального уровня при малых энергиях. Другими словами, можно считать, что сталкивающиеся частицы при энергии  $E \approx E_r$ , образовывают «почти связанное» состояние — нестабильную частицу с временем жизни  $\tau \approx \hbar/\Gamma$ . За таким нестабильным образованием в последнее время закрепилось название *резонона*.

### § 32. РАССЕЯНИЕ НА ПРЯМОУГОЛЬНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ПРИ МАЛЫХ ЭНЕРГИЯХ

Рассмотрим конкретный пример рассеяния на прямоугольной потенциальной яме (см. 19.6), для которой ранее было исследовано финитное движение. При малых энергиях можно ограничиться рассмотрением *s*-рассеяния, пренебрегая вкладом более высоких парциальных волн. Уравнение (19.2) для радиальной функции нужно рассмотреть в двух областях, показанных на рисунке 38. В области I уравнение Шредингера и радиальная часть качественно совпадают со случаем  $E < 0$ :

$$\ddot{\varphi}_1(r) + k_0^2 \varphi_1(r) = 0, \quad k_0 = \sqrt{2m_{12}(E + U_0)/\hbar}, \quad (32.1)$$

$$\varphi_1(r) = c_1 \sin k_0 r. \quad (32.2)$$

В области II вместо уравнения (19.9) теперь имеется уравнение (30.2), а вместо экспоненциально убывающей асимптотики — осциллирующее решение типа (30.3):

$$\varphi_{II}(r) = c_2 \sin(kr + \delta). \quad (32.3)$$

На границе двух областей  $r = R$  необходимо «сшивать» функции (32.2) и (32.3), а также их первые производные, что приводит к соотношениям:

$$\begin{aligned} c_1 \sin k_0 R &= c_2 \sin(kR + \delta), \\ c_1 k_0 \cos k_0 R &= c_2 k \cos(kR + \delta). \end{aligned} \quad (32.4)$$

Поделив одно соотношение на другое, мы исключим константы  $c_1$ ,  $c_2$  и получим трансцендентное уравнение для фазы рассеяния:

$$\frac{\operatorname{tg} k_0 R}{k_0} = \frac{\operatorname{tg} (kR + \delta)}{k}. \quad (32.5)$$

Исследуем качественно вытекающую из этого уравнения зависимость фазы рассеяния от параметров потенциальной ямы. Предположим, что  $\delta \ll 1$ . Тогда можно  $\operatorname{tg} (kR + \delta)$  разложить по степеням аргумента (напомним, что мы рассматриваем случай малых энергий  $kR \ll 1$ ). После этого нетрудно найти амплитуду и сечение рассеяния:

$$f \approx \frac{\delta}{k} \approx \frac{\operatorname{tg} k_0 R}{k_0} - R > 0, \quad (32.6)$$

$$\sigma \approx 4\pi \left| \frac{\operatorname{tg} k_0 R}{k_0} - R \right|^2. \quad (32.7)$$

Для неглубокой ямы можно  $\operatorname{tg} k_0 R$  разложить в ряд; это приводит к формуле борновского приближения (см. задачу 6.4):

$$\sigma = \frac{16\pi R^2}{9} \left( \frac{m_{12} U_0 R^2}{\hbar^2} \right)^2. \quad (32.8)$$

Будем теперь увеличивать глубину ямы. При этом в соответствии с формулами (32.6)–(32.8) эффект рассеяния усиливается, пока фаза рассеяния не станет равной  $\delta = \pi/2$ . Рассеяние становится резонансным, и формулами (32.6)–(32.8) уже пользоваться нельзя. Из точной формулы (32.5) видно, что значениям фазы  $\delta \approx \pi/2$  соответствуют значения параметров:

$$\begin{aligned} k_0 R &\approx \sqrt{2m_{12} U_0} R / \hbar \approx \pi/2, \\ U_0 R^2 &\approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m_{12}}. \end{aligned} \quad (32.9)$$

При таких значениях параметров в яме имеется близкий к нулю уровень энергии или же такой уровень может появиться при незначительном увеличении глубины ямы (см. § 14). Формулы (32.5) и (14.10) позволяют выразить фазу через энергию связи:

$$k \operatorname{ctg} \delta \approx k_0 \operatorname{ctg} k_0 R \approx -\kappa = -\sqrt{2m_{12} \varepsilon} / \hbar. \quad (32.10)$$

Подстановка полученного значения в (30.6) и (30.13) приводит к формулам (31.4) и (31.5), где

$$\frac{1}{a_0} = \kappa = \sqrt{2m_{12} \varepsilon} / \hbar. \quad (32.11)$$

Заметим, что при наличии в яме близкого к нулю уровня энергии длина рассеяния положительна. Между тем при меньшей глубине ямы, когда уровень отсутствует, длина рассеяния отри-

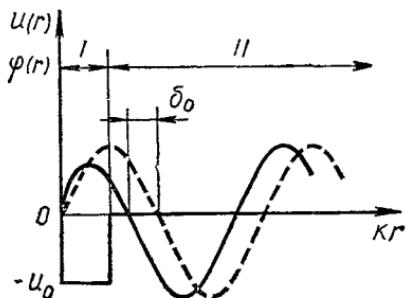


Рис. 38. Радиальная функция *s*-волны для рассеяния на прямоугольной яме. Пунктиром показана радиальная функция свободного движения.

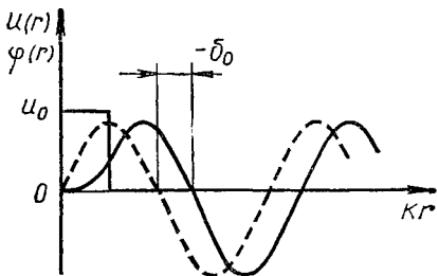


Рис. 39. Радиальная функция *s*-волны для рассеяния на прямоугольном отталкивающем потенциале. Пунктиром показана радиальная функция свободного движения.

цательна (см., например, формулу 32.6). Общие формулы (31.4) и (31.5) справедливы и в этом случае, если принять, что

$$\frac{1}{a_0} = -\sqrt{2m_{12}\epsilon}/\hbar. \quad (32.12)$$

Когда уровень в яме отсутствует, величину  $\epsilon$  называют *виртуальным уровнем энергии*.

При дальнейшем увеличении глубины ямы фаза рассеяния растет в интервале  $\pi/2 < \delta < \pi$ , а эффект рассеяния уменьшается. Рассеяние в *s*-состоянии полностью исчезает для  $\delta = \pi$  (явление Рамзауэра). В согласии с (32.5) это явление наступает, когда параметры ямы удовлетворяют соотношению

$$\operatorname{tg} k_0 R \approx k_0 R. \quad (32.13)$$

Заметим, что при указанных условиях эффект рассеяния все же не исчезает полностью, так как небольшой вклад дают парциальные волны с ненулевыми орбитальными моментами  $l \geq 1$ .

Если в полученных выше формулах изменить знак при  $U_0$  на противоположный, то мы получим рассеяние на «потенциальном горбе»:

$$U(r) = \begin{cases} U_0 & \text{для } 0 < r < R, \\ 0 & \text{для } r > R. \end{cases} \quad (32.14)$$

Формула (32.6) примет вид:

$$f = \frac{\operatorname{th} k_0 R}{k_0} - R, \quad k_0 = \sqrt{2m_{12}(U_0 - E)}/\hbar. \quad (32.15)$$

В пределе<sup>1</sup> при  $U_0 \rightarrow \infty$  мы приходим к случаю рассеяния от непроницаемой сферы радиуса  $R$ :

$$\begin{aligned} f &= -R, \\ \sigma &= 4\pi R^2. \end{aligned} \quad (32.16)$$

Длина рассеяния при таком взаимодействии точно совпадает с радиусом потенциала:  $a_0 = R$ . Сечение рассеяния в четыре раза превышает классическое значение  $\pi R^2$  за счет эффекта волновых свойств медленно двигающихся частиц, когда их дебройлевская длина волны  $\lambda \gg R$ .

Поведение волновой функции иллюстрируют рисунки 38 и 39, из которых видно, что эффект притягивающего взаимодействия состоит в некотором «втягивании» парциальной волны в потенциальную яму, а эффект отталкивающего взаимодействия — в «выталкивании» волн из области взаимодействия. При явлении Рамзауэра волна втягивается так, что во внешней области она совпадает со «свободной» волной (взаимодействие отсутствует) с точностью до знака.

### § 33. РАССЕЯНИЕ ПРИ БОЛЬШИХ ЭНЕРГИЯХ

Строгое решение задачи о рассеянии при больших энергиях ( $kR_{\text{эфф}} \gg 1$ ) представляет серьезные трудности, так как в этом случае нужно учитывать большое количество парциальных волн. Некоторое упрощение вносит, однако, то обстоятельство, что рассеяние быстрых частиц имеет квазиклассический характер из-за небольшой дебройлевской длины волны  $\lambda \ll R_{\text{эфф}}$ .

Рассмотрим качественно данную задачу, используя квазиклассические соображения. Основной вклад в сечение должны давать состояния с большими орбитальными моментами  $l \gg 1$ , которые можно рассматривать как движение по определенным траекториям. Рассеяние может произойти только в том случае, когда кратчайшее расстояние между сталкивающимися частицами меньше эффективного радиуса взаимодействия  $R_{\text{эфф}}$ . Для этого необходимо, чтобы прицельный параметр был тоже меньше  $R_{\text{эфф}}$ . Прицельный параметр нетрудно выразить через момент импульса  $L$  с помощью общезвестной классической формулы

$$b = \frac{L}{p} = \frac{\sqrt{\hbar^2 l(l+1)}}{p} \approx \frac{l}{k}. \quad (33.1)$$

Отсюда получаем следующее условие рассеяния в состоянии с заданным  $l$ :

$$l < kR_{\text{эфф}}. \quad (33.2)$$

<sup>1</sup> Этот предельный случай реализуется при рассеянии двух абсолютно упругих шаров. При этом величина  $R$  равна сумме радиусов шаров.

Состояния с  $l > kR_{\text{эфф}}$  не должны давать вклада в сечение рассеяния, так как частицы проходят друг около друга в этом случае, не попадая в область взаимодействия. Значит, суммирование в формуле (30.13) нужно производить по конечному числу членов:

$$\sigma \approx \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{kR_{\text{эфф}}} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (33.3)$$

Фазы рассеяния  $\delta_l$  трудно вычислить в общем виде, так как они зависят от многих факторов. Но именно это обстоятельство позволяет сделать дальнейшее упрощение. Аналогично тому, как это делается в статистической физике, можно предположить случайную зависимость фаз рассеяния от различных величин. Такое предположение эквивалентно замене квадрата синуса в (33.3) его средним значением:  $\sin^2 \delta_l \rightarrow \frac{1}{2}$ . Указанный способ можно обосновать строго, например, для рассеяния от непроницаемой сферы радиуса  $R$ . В результате получаем:

$$\sigma \approx \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{kR} (2l+1) = 2\pi R^2. \quad (33.4)$$

Чтобы понять несоответствие с классическим пределом  $\pi R^2$ , необходимо исследовать угловое распределение рассеяния. Оказывается, что график дифференциального сечения имеет вид, показанный на рисунке 40. Рассеяние приблизительно изотропно в широком интервале углов  $1/kR < \theta \leq \pi$ . Изотропная часть дает вклад в полное сечение, совпадающий с классическим пределом:

$$\sigma_{\text{изотр}} \approx 4\pi \frac{R^2}{4} = \pi R^2. \quad (33.5)$$

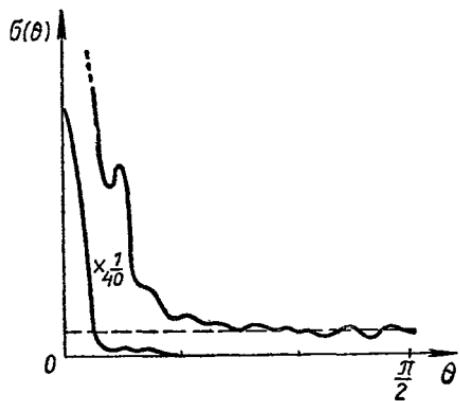


Рис. 40. Угловое распределение при рассеянии от непроницаемой сферы в случае  $kR = 20$ .

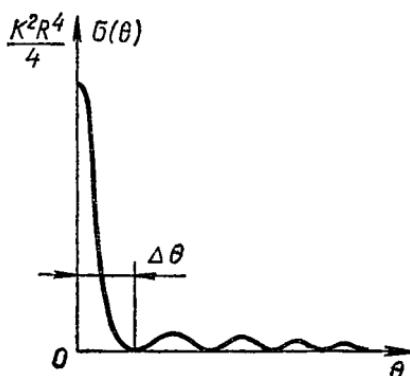


Рис. 41. Дифракционное рассеяние при неупругом столкновении с «абсолютно черной» сферой.

В узком конусе с раствором  $\Delta\theta \leq 1/kR \ll 1$  имеется резкий пик, дающий дополнительный вклад в полное сечение

$$\sigma_{\text{пик}} \approx \pi R^2. \quad (33.6)$$

Такая картина рассеяния похожа на дифракцию света около шарика с радиусом  $R$ . Поэтому распределение в области  $\Delta\theta \leq 1/kR \ll 1$  называют *дифракционным пиком (дифракционным конусом)*. В классическом пределе, при  $kR \rightarrow \infty$ , дифракционный конус сжимается ( $\Delta\theta \rightarrow 0$ ) и становится недоступным для экспериментального обнаружения, так как частицы, рассеянные под очень малым углом, невозможно отличить от нерассеянных частиц. Таким образом, при больших энергиях экспериментально будет обнаруживаться только изотропная часть углового распределения, совпадающая с классическим дифференциальным сечением.

В заключение рассмотрим кратко эффект неупругих процессов при столкновении частиц. Обратим внимание на то, что асимптотика (30.3) радиальной функции в упругом канале состоит из суперпозиции сходящейся и расходящейся волн:

$$\begin{aligned} e^{i\delta_l} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right) = \\ = -\frac{1}{2i} [e^{-i(kr - \pi l/2)} - e^{2i\delta_l} \cdot e^{i(kr - \pi l/2)}], \end{aligned} \quad (33.7)$$

Квадраты модулей коэффициентов 1 и  $e^{2i\delta_l}$  в этих волнах определяют потоки соответственно сходящихся и расходящихся частиц. Когда неупругие каналы закрыты, то оба потока равны. Условие

$$1 = |e^{2i\delta_l}|^2 \quad (33.8)$$

равенства потоков означает, что фазы рассеяния  $\delta_l$  выражаются действительными числами. Если возможны неупругие процессы, то асимптотику радиальной функции  $\varphi_l(r)$  можно по-прежнему формально записать в виде (33.7). Но расходящийся поток должен быть теперь меньше сходящегося потока, так как часть сходящегося потока затрачивается на образование неупругих процессов и «выбывает» из упругого канала. Вместо (33.8) при наличии открытых неупругих каналов имеет место соотношение

$$1 > |e^{2i\delta_l}|^2. \quad (33.9)$$

Условие (33.9) выполняется только для комплексных фаз  $\delta_l$  с положительной мнимой частью:

$$\delta_l = \operatorname{Re}\delta_l + i \operatorname{Im}\delta_l; \quad \operatorname{Im}\delta_l > 0. \quad (33.10)$$

Сечение всех вместе взятых неупругих процессов можно получить, вычислив полный поток в упругом канале через сферу большого радиуса  $r \rightarrow \infty$ :

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar r^2}{2m_{12}} \int \left[ \Psi_p^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r} \Psi_p(\mathbf{r}) - \Psi_p(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r} \Psi_p^*(\mathbf{r}) \right] d\Omega = \\ = v \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \{1 - |e^{2i\delta_l}|^2\}. \end{aligned} \quad (33.11)$$

Поделив величину (33.11) на поток падающих частиц (28.3) при  $a = 1$ , получим сечение неупругих процессов:

$$\sigma_{\text{неупр}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \{1 - |e^{2i\delta_l}|^2\}. \quad (33.12)$$

Сечение упругого рассеяния по-прежнему дается формулой (30.13), которую можно переписать в следующем виде:

$$\sigma_{\text{упр}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |1 - e^{2i\delta_l}|^2. \quad (33.13)$$

Рассмотрим в качестве примера простую модель неупругого рассеяния при больших энергиях, которая играет важную роль в ядерной физике. Пусть все частицы, движущиеся к центру с орбитальными моментами (33.2), поглощаются и обусловливают неупругие процессы. Частицы в состояниях с  $l > kR_{\text{эфф}}$ , наоборот, вообще не взаимодействуют и не участвуют в процессе столкновения. Указанное требование эквивалентно условию:

$$e^{2i\delta_l} = \begin{cases} 0 & \text{для } l < kR_{\text{эфф}}, \\ 1 & \text{для } l > kR_{\text{эфф}}. \end{cases} \quad (33.14)$$

Эта модель похожа на поглощение света абсолютно черным шаром радиуса  $R = R_{\text{эфф}}$ , поэтому ее можно назвать моделью «черного тела». Подставляя (33.14) в (33.12) и (33.13) и вычисляя сумму, получим:

$$\sigma_{\text{неупр}} \approx \sigma_{\text{упр}} \approx \pi R^2. \quad (33.15)$$

Таким образом, процесс поглощения сопровождается упругим рассеянием, аналогичным оптической дифракции на черном шарике. Дифракционное рассеяние сосредоточено в узком конусе с раствором  $\Delta\theta \ll 1/kR \ll 1$  и имеет вид, показанный на рисунке 41. Если рассеиватель не является «абсолютно черным», а частично прозрачен (модель «серого тела»), то дифракционное рассеяние также существует, но его сечение не равно поперечной площади рассеивателя.

## Задачи к главе 6

**6.1. Найти волновые функции свободного относительного движения с заданным орбитальным моментом  $l$ .**

Решение. При  $l=0$  уравнение (19.2) для функции  $\varphi_l(r)$  имеет вид:

$$\varphi_0''(r) + k^2 \varphi_0(r) = 0, \\ k = \sqrt{\frac{2m_{12}E}{\hbar^2}}.$$

Отсюда для радиальной функции  $R_{k0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{\varphi_0(r)}{r}$  получаем при нормировке условием

$$\int_0^\infty R_{k'0} R_{k0} r^2 dr = \delta(k' - k)$$

выражение

$$R_{k0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{\sin kr}{r}.$$

Для решения уравнения (19.2) при  $l \neq 0$  сделаем подстановку

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \varphi_l(r) = r^{l+1} \chi_l,$$

в результате которой приходим к уравнению:

$$\chi_l'' + \frac{2(l+1)}{r} \chi_l' + k^2 \chi_l = 0.$$

Продифференцировав его по  $r$  и выполнив подстановку

$$\chi_l' = r \chi_{l+1},$$

получаем:

$$\chi_{l+1}'' + \frac{2(l+2)}{r} \chi_{l+1}' + k^2 \chi_{l+1} = 0.$$

Это уравнение может быть получено из предыдущего в результате формальной замены  $l$  на  $l+1$ . Это означает, что функции  $\chi_l$  связаны рекуррентным соотношением  $\chi_{l+1} = \chi_l/r$ . Отсюда следует, что

$$\chi_l = \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \chi_0 = \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l R_{k0}.$$

Окончательно запишем радиальную функцию так:

$$R_{kl} = (-1)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} r^l \left( \frac{1}{kr} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\sin kr}{r}.$$

Множитель  $k^{-l}$  введен из соображений размерности, а множитель  $(-1)^l$  — из соображения удобства. При такой записи радиальные функции могут быть выражены через бесселевы функции следующим образом:

$$R_{kl} = \sqrt{\frac{k}{r}} J_{l+1/2}(kr),$$

$$\varphi_l(r) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}} J_{l+1/2}(kr).$$

**6.2. Разложить плоскую волну  $e^{ikr}$  по волновым функциям свободного движения с определенными орбитальными моментами (см. задачу 6.1).**

Решение. Запишем разложение

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} c_l P_l(\cos \theta) r^l \left( \frac{1}{kr} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\sin kr}{kr}$$

и сравним коэффициенты при  $(r \cos \theta)^n$  в правой и левой частях равенства, когда  $r \rightarrow 0$ . В правой части такой член имеется только в  $n$ -ом слагаемом, так как при  $l > n$  разложение радиальной функции начинается с более высоких степеней  $r$ , а при  $l < n$  полином  $P_l(\cos \theta)$  содержит лишь более низкие степени  $\cos \theta$ . Из формулы (16.13) следует, что член с  $\cos^l \theta$  в полиноме  $P_l(\cos \theta)$  имеет коэффициент  $(2l)!/2^l (l!)^2$ . Дифференцирование по  $r$  в радиальной функции нетрудно выполнить после разложения  $\sin kr$  в ряд по  $kr$ , сохраняя лишь низшую степень  $r$ .

В результате получаем интересующий нас член в правой части равенства:

$$c_l (-1)^l \frac{(2l)! (kr \cos \theta)^l}{2^l (l!)^2 \cdot 1 \cdot 3 \cdots (2l+1)}.$$

Сравнивая его с аналогичным членом

$$\frac{(ikr \cos \theta)^l}{l!}$$

в разложении левой части равенства, получаем коэффициент разложения:

$$c_l = -i^l (2l+1).$$

На больших расстояниях разложение имеет следующий асимптотический вид:

$$e^{ikr} \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - \pi l/2)}{kr} P_l(\cos \theta).$$

**6.3. Вычислить в борновском приближении сечение рассеяния на  $\delta$ -функционном потенциале вида  $U(r) = U_0 \delta(r)$ .**

**Решение.** Подставляя потенциал в (29.9), получаем для амплитуды рассеяния формулу:

$$f = -\frac{m_{12}U_0}{2\pi\hbar^2}.$$

Амплитуда не зависит от угла рассеяния и от энергии сталкивающихся частиц. Полное сечение рассеяния равно

$$\sigma = \frac{m_{12}^2 U_0^2}{\pi\hbar^4}.$$

**6.4. Вычислить в борновском приближении сечение рассеяния частиц, взаимодействующих по закону:**

$$U(r) = \begin{cases} -U_0 & \text{при } 0 < r < R, \\ 0 & \text{при } r > R. \end{cases}$$

**Решение.** После вычисления интеграла в формуле (29.9) получим следующее выражение для амплитуды:

$$f(\theta) = \frac{2m_{12}U_0}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin qR - qR \cos qR}{q^3}.$$

При малых энергиях рассеяние изотропно и не зависит от энергии, а при высоких энергиях ( $kR \gg 1$ ) рассеяние происходит в узком конусе углов шириной  $\Delta\theta \sim 1/kR \ll 1$ . Полное сечение получается интегрированием квадрата амплитуды по углам:

$$\sigma = \frac{2\pi}{k^2} \left( \frac{m_{12}U_0R^2}{\hbar^2} \right)^2 \left[ 1 - \frac{1}{(2kR)^2} + \frac{\sin 4kR - 4kR \cos 4kR}{(2kR)^3} - \frac{\sin^2 2kR}{(2kR)^4} \right].$$

В пределе при очень малых и очень больших энергиях имеем:

$$\sigma \approx \begin{cases} \frac{16\pi R^2}{9} \left( \frac{m_{12}U_0R^2}{\hbar^2} \right)^2 & \text{при } kR \ll 1, \\ \frac{2\pi}{k^2} \left( \frac{m_{12}U_0R^2}{\hbar^2} \right)^2 & \text{при } kR \gg 1. \end{cases}$$

**6.5. Вычислить в борновском приближении сечение рассеяния частиц, взаимодействующих по закону  $U(r) = \alpha e^{-\beta r}/r$  (потенциал Юкавы).**

**Решение.** После вычисления интеграла в формуле (29.9) получим следующее выражение для амплитуды:

$$f(\theta) = -\frac{2\alpha m_{12}}{\hbar^2 (q^2 + \beta^2)}.$$

Полное сечение вычисляется по формуле:

$$\sigma = \left( \frac{\alpha m_{12}}{\beta \hbar^2} \right)^2 \frac{16\pi}{4k^3 + \beta^2}.$$

**6.6. Вычислить в борновском приближении дифференциальное сечение рассеяния частиц, взаимодействующих по закону Кулона  $U(r) = \alpha/r$ .**

**Решение.** Ответ получается, если в формулах задачи (6.5) перейти к пределу при  $\beta \rightarrow 0$ :

$$f(\theta) = -\frac{2\alpha m_{12}}{\hbar^2 q^2},$$
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = \left( \frac{\alpha}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}.$$

Интересно, что в борновском приближении получается такое же сечение, как при точном решении задачи (формула Резерфорда).

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Давыдов. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
3. Л. Шифф. Квантовая механика. М., ИЛ, 1957.
4. Г. Бете, Ф. Моррисон. Элементарная теория ядра. М., ИЛ, 1958.
5. Н. Мотт, Г. Месси. Теория атомных столкновений. М., ИЛ, 1951.

## МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ

•

## § 34. ЭФФЕКТ ТОЖДЕСТВЕННОСТИ ЧАСТИЦ

В многоэлектронном атоме имеется несколько одинаковых (тождественных) частиц—электронов. Волновые функции тождественных частиц обладают некоторыми особыми свойствами, которые мы изучим в данном параграфе.

В классической физике тождественные частицы можно «пронумеровать» в некоторый момент времени  $t = t_0$  и следить за их дальнейшим движением по определенным траекториям. В любой момент времени  $t > t_0$  можно однозначно указать, куда попала каждая частица. Благодаря нумерации классические тождественные частицы приобретают все же «индивидуальность» и сохраняют ее в любой момент времени.

В квантовой механике ситуация принципиально меняется, так как здесь нет возможности непрерывно следить за перемещением частиц в пространстве—ведь реальная микрочастица не имеет траектории. Если даже известно положение частиц в момент  $t = t_0$ , то в момент  $t > t_0$  нельзя сказать, какая из частиц попала в заданную точку пространства  $\mathbf{r}$ . Тождественные частицы полностью теряют свою «индивидуальность» и становятся принципиально неразличимыми. Это утверждение составляет содержание *принципа неразличимости тождественных микрочастиц*.

Итак, в квантовой физике нумерация тождественных частиц не имеет смысла. Но для описания  $N$  тождественных частиц требуется все же в  $N$  раз больше физических переменных, которые можно было бы обозначать разными буквами. Например, в координатном представлении одну частицу описывать переменными  $B = \mathbf{r}$ ,  $\sigma$ , вторую—аналогичными переменными  $C = \rho$ ,  $\eta$  и т. д. Вместо этого проще ввести одинаковые пронумерованные буквы для одночастичных физических переменных:

$$\{B_1, B_2, \dots, B_N\} = \{\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2; \dots; \mathbf{r}_N, \sigma_N\}. \quad (34.1)$$

Тогда волновая функция  $\Psi(B_1, B_2, \dots, B_N)$  имеет смысл амплитуды вероятности обнаружить значения  $B_1$  у одной из частиц,  $B_2$ —у какой-то другой и т. д. Заметим, что нумерация относится не к частицам, а к значениям физических переменных  $B_i$ , характеризующих одночастичные состояния.

В силу неразличимости частиц любая перестановка аргументов волновой функции не должна сказываться на физических

результатах. Это означает, что при перестановке, например,  $B_1 \leftrightarrow B_2$ , волновая функция может изменяться только на несущественный фазовый множитель вида (1.4):

$$\Psi(B_1, B_2, B_3, \dots) = e^{i\delta} \Psi(B_2, B_1, B_3, \dots). \quad (34.2)$$

В результате повторной перестановки  $B_1 \leftrightarrow B_2$  в правой части равенства (34.2) волновая функция окажется умноженной на множитель  $e^{2i\delta}$ :

$$\Psi(B_1, B_2, B_3, \dots) = e^{2i\delta} \Psi(B_1, B_2, B_3, \dots). \quad (34.3)$$

Отсюда  $e^{i\delta} = \pm 1$ , или

$$\Psi(B_1, B_2, B_3, \dots) = \pm \Psi(B_2, B_1, B_3, \dots). \quad (34.4)$$

Волновая функция системы тождественных частиц должна либо совершенно не меняться при перестановке любой пары переменных  $B_i$ , либо менять знак при однократной перестановке каждой пары переменных<sup>1</sup>. В первом случае мы имеем дело с *симметричной*, а во втором — с *антисимметричной* волновой функцией. Как мы видим, следствием принципа неразличимости является требование довольно простого типа симметрии волновой функции относительно перестановок частиц.

Очевидно, что любое состояние заданной системы частиц должно иметь одинаковую симметрию, так как в противном случае можно было бы образовать суперпозицию, не обладающую свойством (34.4). Релятивистская квантовая теория показывает, что тип симметрии однозначно определяется спином частиц: частицы с целым спином (**бозоны**) описываются симметричными волновыми функциями, а частицы с полуцелым спином (**фермионы**) — антисимметричными. В нерелятивистской физике требование определенного типа симметрии должно быть введено дополнительно при нахождении волновых функций. Это эквивалентно введению дополнительного ограничения на допустимые решения уравнений квантовой механики. Как правило, уравнения имеют много решений с различными типами симметрии. Среди этих решений нужно выбрать полностью симметричную функцию для системы тождественных бозонов или антисимметричную для фермионов.

Поясним на простом примере свободного движения двух не взаимодействующих электронов с импульсами  $p_1$  и  $p_2$ , как это делается. В соответствии с § 2, 3 решением уравнения Шредингера является функция

$$ae^{i(p_1r_1 + p_2r_2)/\hbar} \cdot \Psi_{A_1}(\sigma_1) \cdot \Psi_{A_2}(\sigma_2), \quad (34.5)$$

<sup>1</sup> Для краткости говорят о перестановке двух частиц, а не о перестановке двух наборов переменных, описывающих две частицы.

а также еще три функции, которые получаются из (34.5) перестановками пространственных переменных  $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$  и спиновых переменных  $\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2$ . Из этих четырех функций можно составить две линейные комбинации, обладающие нужным типом симметрии:

$$a \left\{ e^{i(\mathbf{p}_1 \mathbf{r}_1 + \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_2)/\hbar} + e^{i(\mathbf{p}_1 \mathbf{r}_2 + \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_1)/\hbar} \right\} \Psi_{S_{z_1}}(\sigma_1) \Psi_{S_{z_2}}(\sigma_2) - \Psi_{S_{z_1}}(\sigma_2) \Psi_{S_{z_2}}(\sigma_1), \quad (34.6)$$

$$a \left\{ e^{i(\mathbf{p}_1 \mathbf{r}_1 + \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_2)/\hbar} - e^{i(\mathbf{p}_1 \mathbf{r}_2 + \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_1)/\hbar} \right\} \Psi_{S_{z_1}}(\sigma_1) \Psi_{S_{z_2}}(\sigma_2) + \Psi_{S_{z_1}}(\sigma_2) \Psi_{S_{z_2}}(\sigma_1). \quad (34.7)$$

Пространственная часть функции (34.6) симметрична относительно перестановки  $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$ , а ее спиновая часть — антисимметрична относительно перестановки  $\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2$ , поэтому функция (34.6) антисимметрична относительно перестановки двух полных наборов  $\mathbf{r}_1, \sigma_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2, \sigma_2$ . У функции (34.7), наоборот, пространственная часть антисимметрична, а спиновая часть симметрична относительно перестановок аргументов. Вся функция опять антисимметрична относительно перестановки двух полных наборов, как это должно быть для двух тождественных фермионов. Спиновая часть функции (34.6) отлична от нуля только для  $S_{z_1} \neq S_{z_2}$ , причем она описывает тогда состояние с определенным полным спином  $S=0$  (см. формулы 10.16). Спиновая часть функции (34.7) описывает в этом случае состояние с определенным полным спином  $S=1$  и проекцией  $S_z=0$ . Таким образом волновые функции двух электронов можно записать в виде:

$$a \left\{ e^{i(\mathbf{p}_1 \mathbf{r}_1 + \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_2)/\hbar} + e^{i(\mathbf{p}_1 \mathbf{r}_2 + \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_1)/\hbar} \right\} \Psi_{S=0}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (34.8)$$

$$a \left\{ e^{i(\mathbf{p}_1 \mathbf{r}_1 + \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_2)/\hbar} - e^{i(\mathbf{p}_1 \mathbf{r}_2 + \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_1)/\hbar} \right\} \Psi_{S=1}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (34.9)$$

где спиновые части соответствуют состояниям с определенным полным спином  $S$  и проекцией полного спина  $S_z$ . Для случая  $S=1$ , кроме выписанной в (34.7) спиновой функции с  $S_z=0$ , возможны еще две спиновые функции с  $S_z=\pm 1$ :

$$\Psi_{S=1, S_z=1}(\sigma_1, \sigma_2) = \Psi_{S_{z_1}=\frac{1}{2}}(\sigma_1) \Psi_{S_{z_2}=\frac{1}{2}}(\sigma_2), \quad (34.10)$$

$$\Psi_{S=1, S_z=-1}(\sigma_1, \sigma_2) = \Psi_{S_{z_1}=-\frac{1}{2}}(\sigma_1) \Psi_{S_{z_2}=-\frac{1}{2}}(\sigma_2). \quad (34.11)$$

Обратим внимание на то, что волновые функции (34.6)–(34.9) обладают нужной симметрией не только по переменным  $\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2$ , составляющим индекс представления, но и по переменным  $\mathbf{p}_1, S_{z_1}, \mathbf{p}_2, S_{z_2}$ , составляющим индекс состояния. Таким свойством обладают амплитуды, являющиеся скалярными произведениями векторов  $\langle B_1, B_2 |$  и  $| A_1, A_2 \rangle$ , каждый из которых асимметричен относительно перестановок  $B_1 \leftrightarrow B_2$  или  $A_1 \leftrightarrow A_2$ . Спиновые множители векторов состояния задаются формулами (10.16). Заметим также, что вектор состояния отличен от нуля только в том случае, когда одночастичные полные наборы  $A_1$  и

$A_2$  различаются значениями хотя бы одной из переменных. Например, в полном наборе  $\mathbf{p}_1, S_{z_1}, \mathbf{p}_2, S_{z_2}$  могут совпадать импульсы  $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_2$ , но тогда должны отличаться проекции спина  $S_{z_1} \neq S_{z_2}$ . Волновая функция такого состояния имеет вид функции (34.8). Если совпадают проекции спина  $S_{z_1} = S_{z_2}$ , то должна отличаться хотя бы одна проекция импульса. Этот случай приводит к волновой функции вида (34.9). Указанное свойство можно сформулировать следующим образом: в одном и том же состоянии не могут находиться два (и более) одинаковых фермиона. Мы пришли к так называемому *принципу Паули (принципу исключения)*, который был постулирован В. Паули в 1924 г. еще до создания квантовой механики для объяснения периодической таблицы элементов.

Рассмотренную выше процедуру построения правильных волновых функций называют иногда *симметризацией*. Операция симметризации должна быть проделана во всех случаях, когда мы имеем дело с тождественными частицами. В задаче о рассеянии двух одинаковых бесспиновых частиц требование симметричности по перестановке  $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$  эквивалентно условию четности волновой функции относительного движения:

$$\Psi_A(\mathbf{r}) = \Psi_A(-\mathbf{r}). \quad (34.12)$$

Симметризуя соотношение (28.5), получаем следующую асимптотику:

$$\Psi_p(\mathbf{r}) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} e^{ikr} + e^{-ikr} + \frac{f(\theta) + f(\pi - \theta)}{r} e^{ikr}. \quad (34.13)$$

Мы выбрали нормировку волновой функции так, чтобы плотность потока вероятности каждой сталкивающейся частицы была равна скорости относительного движения  $v = p/m_{12}$ . Роль амплитуды рассеяния играет теперь функция:

$$f_{\text{симм}}(\theta) = f(\theta) + f(\pi - \theta). \quad (34.14)$$

Сечение рассеяния, при котором одна из частиц отклоняется в направлении телесного угла  $d\Omega$ , равно:

$$d\sigma = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 d\Omega. \quad (34.15)$$

Без учета симметрии волновой функции вместо (34.15) мы получили бы сечение

$$d\sigma_{\text{класс}} = \{|f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2\} d\Omega, \quad (34.16)$$

соответствующее сумме вероятностей обнаружить одну из сталкивающихся частиц рассеянную под углом  $\theta$ . Такой результат должен был бы получаться в классической механике при столкновении одинаковых частиц, как это видно из рисунка 42.

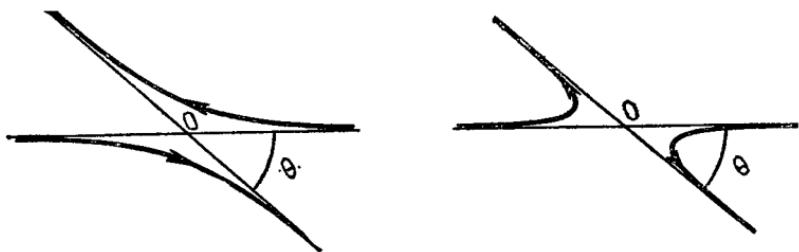


Рис. 42. Классические траектории движения двух тождественных частиц при рассеянии под углом  $\theta$ .

Квантовомеханическое сечение (34.15), кроме «классического» слагаемого (34.16), содержит еще два интерференционных члена

$$f^*(\theta) f(\pi - \theta) + f(\theta) f^*(\pi - \theta), \quad (34.17)$$

не имеющих классического аналога. Дополнительное изменение результата из-за учета перестановочной симметрии волновой функции принято называть *обменным эффектом*. Этот эффект эквивалентен как бы учету некоторого дополнительного *обменного взаимодействия*, которое нельзя описать «классическим» способом с помощью какого-то потенциала.

При вычислении полного сечения величину (34.15) нужно интегрировать только в интервале  $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$  или по всем телесным углам с дополнительным множителем  $\frac{1}{2}$ :

$$\sigma = \frac{1}{2} \int |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 d\Omega. \quad (34.18)$$

В разложения амплитуды (34.14) и сечения (34.18) по парциальным волнам будут входить только состояния с четными  $l$ , но с удвоенными коэффициентами по сравнению с формулами (30.5) и (30.13). В случае взаимодействия посредством прямоугольного бесконечно высокого потенциала радиуса  $R$  вместо (32.16) получается еще большее отличие от классического результата:

$$\sigma = 8\pi R^2. \quad (34.19)$$

Обменный эффект выражается в удвоении сечения по сравнению со случаем нетождественных частиц.

### § 35. АТОМ ГЕЛИЯ

Уравнение Шредингера для многоэлектронного атома не может быть решено точно, как это имеет место для атома водорода. По этой причине рассмотрим лишь качественно свойства многоэлектронных атомов, опираясь на приближенные методы вычисления волновых функций и уровней энергии.

Простейшим многоэлектронным атомом является атом гелия—связанное состояние двух электронов и ядра с зарядом  $Z=2$  (в единицах заряда электрона  $e$ ). Если пренебречь движением ядра, что дает небольшую погрешность ( $\sim 1/1836$ ), то уравнение Шредингера имеет вид:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = E \Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2). \quad (35.1)$$

Здесь  $r_1$  и  $r_2$ —расстояния от электронов до центра, где помещается ядро;  $r_{12}$ —расстояние между электронами. Аналогично случаю свободного движения двух электронов, которое описывается функциями (34.8) и (34.9), для двухэлектронного атома имеются два типа решений уравнения (35.1):

$$\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = \Psi_{\text{симм}}(r_1, r_2) \Psi_{S=0}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (35.2)$$

$$\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = \Psi_{\text{анти}}(r_1, r_2) \Psi_{S=1, S_z}(\sigma_1, \sigma_2). \quad (35.3)$$

В состояниях с полным спином  $S=0$ , которые называют *парагелием*, координатная часть волновой функции симметрична относительно перестановки  $r_1 \leftrightarrow r_2$ . В состояниях с полным спином  $S=1$  (*ортогелий*) координатная функция антисимметрична.

При  $Z \gg 1$  можно было бы рассматривать взаимодействие электронов  $e^2/r_{12}$  как небольшую поправку  $\sim 1/2Z$  к слагаемым  $Ze^2/r_1$ ,  $Ze^2/r_2$  и выполнить вычисления методом теории возмущений. К сожалению, для гелия  $Z=2$  и параметр разложения недостаточно мал. Однако теорией возмущения можно воспользоваться для качественного исследования свойств атома гелия. В нулевом приближении уравнение допускает решение в виде произведения двух водородоподобных одночастичных функций  $\Psi_{n, l, m}(\mathbf{r})$ , которые получаются из волновых функций атома водорода (см. § 20) формальной заменой  $e^2 \rightarrow Ze^2$ . Если одному электрону соответствуют квантовые числа  $n_1, l_1, m_1$ , а другому квантовые числа  $n_2, l_2, m_2$ , то симметризованные координатные функции нулевого приближения имеют вид:

$$\Psi^{(0)}(r_1, r_2) = a \{ \Psi_{n_1, l_1, m_1}(r_1) \Psi_{n_2, l_2, m_2}(r_2) \pm \Psi_{n_1, l_1, m_1}(r_2) \Psi_{n_2, l_2, m_2}(r_1) \}. \quad (35.4)$$

Верхний знак соответствует парагелию, а нижний знак—ортогелию; константа  $a$  должна быть выбрана из условия нормировки волновой функции (35.4) на единицу. Заметим, что только для парагелия возможны состояния с одинаковыми квантовыми числами  $n_1 = n_2$ ,  $l_1 = l_2$ ,  $m_1 = m_2$ .

Энергия атома гелия в нулевом приближении равна сумме двух водородоподобных членов

$$E^{(0)} = -\frac{Z^2 E_R}{n_1^2} - \frac{Z^2 E_R}{n_2^2}. \quad (35.5)$$

Основному состоянию соответствуют одинаковые значения квантовых чисел обоих электронов  $n_1 = n_2 = 1$ ,  $l_1 = l_2 = m_1 = m_2 = 0$  и значение энергии

$$E_0^{(0)} = -8E_R = -109 \text{ эв}. \quad (35.6)$$

Волновая функция основного состояния равна произведению водородных функций (20.13) с дополнительной подстановкой  $e^2 \rightarrow Ze^2$ :

$$\Psi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi r_B^3} e^{-Z(r_1 + r_2)/r_B}. \quad (35.7)$$

Функция (35.7) симметрична относительно перестановки  $r_1 \leftrightarrow r_2$ , т. е. основным состоянием гелия является парагелий (полный спин  $S = 0$ ). Антисимметричную координатную функцию нельзя построить из водородоподобных функций с теми же самыми одиночными квантовыми числами. Состояние ортогелия с минимальным значением энергии получается при  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 2$ . Таким образом, полному спину  $S = 1$  соответствует другой низший уровень энергии

$$E_1^{(0)} = -5E_R = -68 \text{ эв}. \quad (35.8)$$

Мы получили очень важный результат — большое различие энергий для состояний с разными полными спинами, хотя в исходном гамильтониане нет спиновых переменных. Зависимость энергии атома от полного спина является результатом обменного взаимодействия, которое уже упоминалось в § 34. Уровень энергии (35.8) совпадает численно в нулевом приближении с первым возбужденным уровнем энергии парагелия.

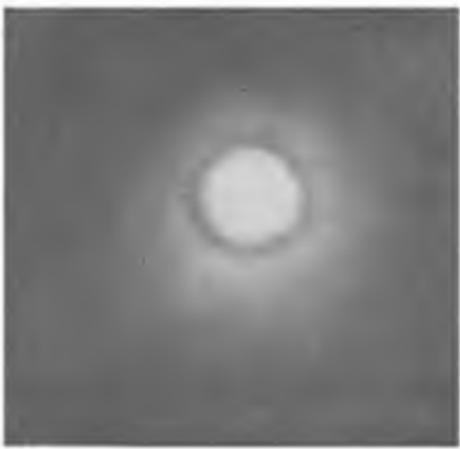
Различные состояния многоэлектронного атома принято изображать указанием *электронной конфигурации*, являющейся краткой записью одиночных состояний с помощью спектроскопических символов (см. табл. в § 18). Так, основное состояние записывается в виде  $(1s)^2$ . Это означает, что два электрона находятся в водородоподобных состояниях  $1s$ . Первому возбужденному состоянию парагелия и низшему энергетическому состоянию ортогелия соответствует электронная конфигурация  $(1s)^1 (2s)^1$  — один электрон в состоянии  $1s$ , а другой в состоянии  $2s$ . Кроме того, возможна конфигурация  $(1s)^1 (2p)^1$ , когда один из электронов имеет орбитальный момент  $l = 1$ . Классификация состояний производится также с помощью спектроскопического обозначения для атома в целом. При этом указывается суммарный орбитальный момент электронов  $L = 0, 1, 2, \dots$  большими латинскими буквами  $S, P, D, \dots$  аналогично таблице в § 18. Слева вверху от этой буквы пишется число  $2S + 1$  — так называемая *мультиплетность состояния*, а справа внизу — полный момент импульса электронов  $J$ , складывающийся из полного орбитального момента  $L$  и полного спинового момента  $S$ . Основное



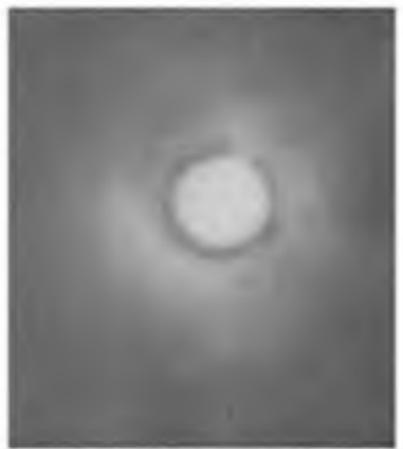
Вид сверху



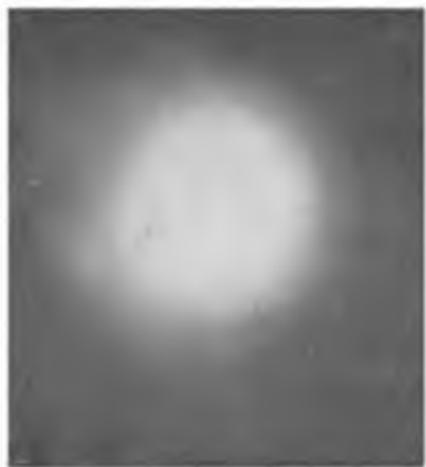
Вид сбоку



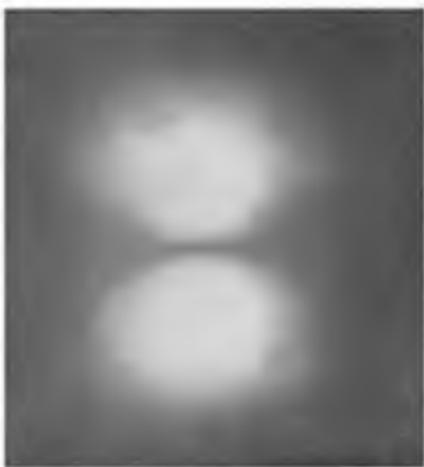
Вид сверху



Вид сбоку



Вид сверху



Вид сбоку



Вид сверху



Вид сбоку

$\theta$

$\varepsilon$

состояние атома гелия обозначается символом  ${}^1S_0$ . Низший уровень энергии ортогелия в нулевом приближении вырожден по квантовым числам  $L$  и  $J$ ; ему соответствуют состояния  ${}^3S_0$ ,  ${}^3P_0$ ,  ${}^3P_1$ ,  ${}^3P_2$ .

Вырождение по квантовым числам  $L$  и  $S$  снимается в первом порядке теории возмущений. Поправку первого порядка к уровню энергии можно вычислить по формуле (24.11), усредняя энергию взаимодействия электронов  $e^2/r_{12}$  с помощью невозмущенных функций (35.4). Низший уровень энергии остается невырожденным, так как ему соответствуют нулевые значения моментов  $L=S=0$ . Поправка первого порядка к низшему уровню энергии равна:

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} ({}^1S_0) &= \int [\Psi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]^2 \frac{e^2 dV_1 dV_2}{r_{12}} = \\ &= \int \frac{\rho_{\text{эл}}(\mathbf{r}_1) \rho_{\text{эл}}(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2}{r_{12}}, \quad (35.9) \\ \rho_{\text{эл}}(\mathbf{r}) &= -e |\Psi_{1,0,0}(\mathbf{r})|^2. \end{aligned}$$

Интеграл (35.9) легко вычисляется, если записать его в виде энергии заряда  $\rho_{\text{эл}}(\mathbf{r}_2) dV_2$  в поле сферически симметричного распределения зарядов  $\rho_{\text{эл}}(\mathbf{r}_1)$ , заключенных в объеме сферы радиуса  $r_2$ :

$$E_0^{(1)} ({}^1S_0) = 2 \int_0^{\infty} 4\pi r_2^2 dr_2 \rho_{\text{эл}}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} 4\pi r_1^2 \rho_{\text{эл}}(\mathbf{r}_1) dr_1. \quad (35.10)$$

Множитель 2 перед интегралом учитывает вклад от тех случаев взаимного расположения электронов, когда  $r_1 > r_2$ . Вычисляя интеграл (35.10), получим значение

$$E_0^{(1)} ({}^1S_0) = 2,5 E_R = 34 \text{ эв.} \quad (35.11)$$

Основной уровень энергии смещается на величину, приблизительно равную  $1/2 Z$  от своего нулевого значения (35.6), и становится равным

$$E_0 ({}^1S_0) = -5,5 E_R \approx -75 \text{ эв.} \quad (35.12)$$

Значение (35.12) отличается от экспериментального значения

$$E_0^{\text{эксп}} ({}^1S_0) = -5,81 E_R = -79 \text{ эв} \quad (35.13)$$

на величину, составляющую всего 12% от поправки первого порядка (35.11). Таким образом, мы имеем неплохую сходимость ряда теории возмущений, хотя параметр разложения  $1/2 Z = \frac{1}{4}$  не очень мал.

Поправки первого порядка к уровню энергии (35.8) для электронной конфигурации  $(1s)^1 (2s)^1$  можно записать так:

$$E_1^{(1)} ({}^1S_0) = \int |\Psi_{\text{симм}}^{(0)} (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2 dV_1 dV_2}{r_{12}} = Q + A, \quad (35.14)$$

$$E_1^{(1)} ({}^3S_1) = \int |\Psi_{\text{анти}}^{(0)} (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2 dV_1 dV_2}{r_{12}} = Q - A. \quad (35.15)$$

Слагаемые

$$Q = \int |\Psi_{1, 0, 0} (\mathbf{r}_1)|^2 |\Psi_{2, 0, 0} (\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2 dV_1 dV_2}{r_{12}}, \quad (35.16)$$

$$A = \int \Psi_{1, 0, 0} (\mathbf{r}_1) \Psi_{2, 0, 0} (\mathbf{r}_2) \Psi_{1, 0, 0} (\mathbf{r}_2) \Psi_{2, 0, 0} (\mathbf{r}_1) \frac{e^2 dV_1 dV_2}{r_{12}} \quad (35.17)$$

называют соответственно *кулоновским* и *обменным интегралами*. Они определяют кулоновскую энергию взаимодействия без учета тождественности и обменный эффект, связанный с корреляцией движения обоих электронов. Обратим внимание на то, что энергия ортосостояния ниже энергии парасостояния на удвоенную обменную энергию (35.17). Этот результат имеет простую интерпретацию, вытекающую из симметрии функций (35.4). Координатная функция ортогелия равна нулю тогда, когда оба электрона находятся в одной и той же точке пространства. Координатная функция парагелия, наоборот, имеет в этом случае максимальное значение. Отсюда видно, что среднее расстояние между электронами в ортогелии больше среднего расстояния между электронами в парагелии. Значит, эффект отталкивания электронов выражен сильнее в парагелии, что и приводит к более высокому значению уровня энергии парагелия.

Вычисление интегралов (35.16), (35.17) с водородоподобными функциями (20.13) и (20.14) приводит к поправкам, отличающимся всего на 10—20% от тех, которые требуются для получения экспериментальных значений уровней энергии

$$E_1^{\text{эксп}} ({}^1S_0) = -4,29 E_R = -58,4 \text{ эв},$$

$$E_1^{\text{эксп}} ({}^3S_1) = -4,35 E_R = -59,2 \text{ эв}.$$

Совершенно аналогично производится вычисление поправок первого порядка для электронной конфигурации  $(1s)^1 (2p)^1$ . Отличие состоит в том, что в кулоновский и обменный интегралы будут входить водородоподобные функции (20.13) и (20.15). Экспериментальные значения энергий соответствующих состояний равны:

$$E_1^{\text{эксп}} ({}^1P_1) = -4,25 E_R = -57,8 \text{ эв},$$

$$E_1^{\text{эксп}} ({}^3P_{0, 1, 2}) = -4,27 E_R = -58,0 \text{ эв}.$$

Итак, мы видим, что учет кулоновского взаимодействия электронов снимает вырождение уровней по квантовым числам  $L$  и  $S$ , но еще остается вырождение по проекциям полного спина  $S_z$  для ортогелия и связанное с ним вырождение по полному моменту  $J$ .

Зависимость энергии от значения орбитального момента объясняется тем, что каждый электрон движется на самом деле в некотором эффективном поле, создаваемом ядром и другим электроном. Это поле отличается от кулоновского, поэтому для одночастичных уровней отсутствует «случайное» вырождение по  $l$ , которое имеет место в нулевом приближении теории возмущений. Зависимость уровней энергии от значения орбитального момента можно было бы получить сразу в исходных соотношениях, если искать волновую функцию в виде (35.2), (35.3), (35.4) с более сложными, неводородоподобными одночастичными функциями  $\Psi_{n, l, m}(r)$ . Эта идея составляет основу так называемого *метода самосогласованного поля*, который используется для количественных оценок при исследовании многоэлектронных атомов. В этом методе одновременно рассматривается движение каждого электрона в некотором центрально-симметричном эффективном поле, образованном ядром и остальными электронами. Поскольку движение всех электронов коррелировано, одночастичные эффективные поля «самосогласованы» друг с другом (отсюда — название метода). Получение уравнений для одночастичных функций и их решение является сложной математической задачей, которая подробно рассмотрена в специальных монографиях. Мы ограничимся лишь изображением качественной энергетической диаграммы для одночастичных состояний, которая позволяет получить представление о структуре атома (рис. 43). Каждому электрону атома на энергетической диаграмме соответствует вертикальная стрелка, «посаженная» на определенный одночастичный уровень. Направление стрелки указывает ориентацию спина электрона. Энергия

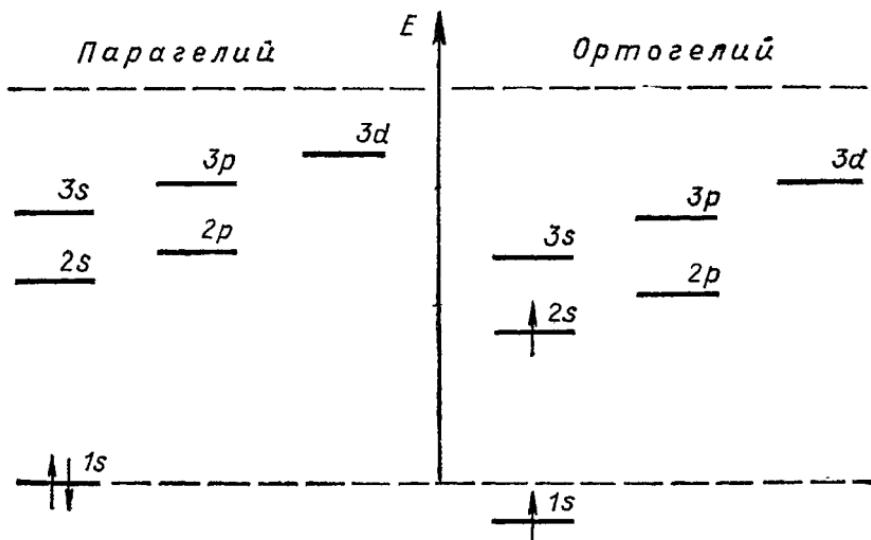


Рис. 43. Схема заполнения одночастичных уровней электронов атома гелия с учетом самосогласованного поля.

атома равна сумме одночастичных энергий. Зависимость энергии от  $l$  выражается тем, что более высокому расположению уровня соответствует большее значение  $l$ . Зависимость энергии от полного спина можно показать, нарисовав для каждого типа симметрии координатной волновой функции свою схему одночастичных уровней. Как это следует из указанных ранее соображений, одночастичные уровни для ортогелия должны быть расположены ниже одночастичных уровней для парагелия.

Вырождение по проекции полного спина  $S_z$  и по полному моменту импульса  $J$  является следствием отсутствия спиновой зависимости исходного гамильтониана (35.1). По этой причине имеется закон сохранения орбитального и спинового моментов в отдельности и независимость энергии от взаимной ориентации этих двух моментов. Учет релятивистского взаимодействия между спиновым и орбитальным магнитными моментами снимает вырождение по полному моменту для ортогелия. При этом каждый уровень ортогелия с  $L \geq 1$  расщепляется на три компонента тонкой структуры аналогично дублетному расщеплению уровней атома водорода (см. § 22). В обоих случаях число компонентов тонкой структуры равно мультиплетности уровня  $2S + 1$ , поэтому уровни ортогелия называют иногда *триплетными*, а уровни парагелия — *синглетными*. Окончательная картина нижних уровней энергии гелия показана схематически на рисунке 44. Нельзя смешивать эту картину со схемой одночастичных уровней, показанной на рисунке 43.

Обратим внимание на то, что радиационные переходы между орто- и парасостояниями являются запрещенными, так как они происходят только за счет релятивистского спин-орбитального

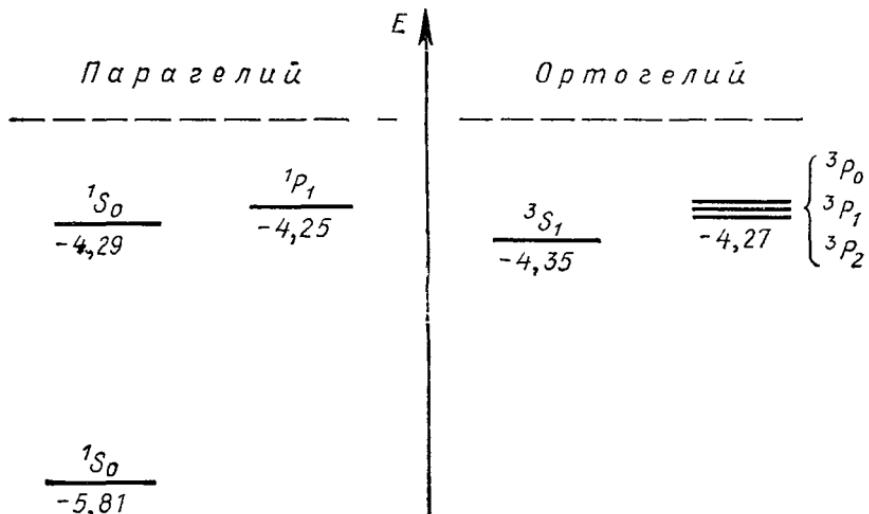


Рис. 44. Схема нижних уровней атома гелия. Значения энергии указаны в ридбергах.

взаимодействия. По этой причине нижнее состояние ортогелия  $^3S_1$  является метастабильным состоянием с очень большим временем жизни (несколько месяцев), несмотря на наличие запаса энергии в 19,8 эв, которая может излучаться при переходе в основное состояние  $^1S_0$ . В экспериментальных условиях атомы ортогелия проявляют себя как газ другого типа по сравнению с парагелием. Атомы парагелия не имеют магнитного момента и образуют диамагнитный газ. Атомы ортогелия имеют магнитный момент, связанный со спином  $S = 1$ , и образуют парамагнитный газ. Спектральные линии излучения парагелия одиночны, а у ортогелия состоят из трех близких линий, обусловленных триплетной тонкой структурой уровней энергии.

## § 36. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Метод самосогласованного поля позволяет понять не только свойства атома гелия, но и качественные закономерности строения других, более сложных атомов. Огромным успехом квантовой механики можно считать теоретическое объяснение закона периодичности свойств атомов, который был открыт Д. И. Менделеевым еще в 1868 г., задолго до появления квантовой физики.

Как было показано на примере атома гелия, можно с хорошей точностью ввести понятие о состояниях отдельных электронов атома и охарактеризовать состояние атома в целом указанием электронной конфигурации. Каждый электрон движется в кулоновском поле ядра и самосогласованном поле остальных электронов. Для различных электронов атома эти поля, вообще говоря, различны. Они изменяются также при переходе от одного атома к другому, однако при качественном рассмотрении свойств атомов можно пренебречь всеми этими различиями и сопоставить каждой электронной конфигурации энергетическую диаграмму, подобную показанным на рисунках 43, 45. Основной особенностью одночастичных уровней энергии является наличие семейств близко расположенных уровней. Все одночастичные состояния, соответствующие заданному семейству, образуют *электронную оболочку*. Наиболее низкоэнергетическая оболочка, которую называют обычно *K*-оболочкой, содержит два состояния  $1s$  с разными проекциями спина  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ . Следующая оболочка (*L*-оболочка) содержит 8 состояний  $2s$  и  $2p$  с разными проекциями орбитального и спинового моментов  $m = 0, \pm 1$  и  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ . Последовательность одночастичных состояний в порядке возрастания энергии и их группировка по оболочкам указаны в таблице 4. Разность энергий состояний, соответствующих разным строчкам таблицы, сравнительно велика, но она уменьшается при переходе к оболочкам с большим номером. Постепенно эта разность становится срав-

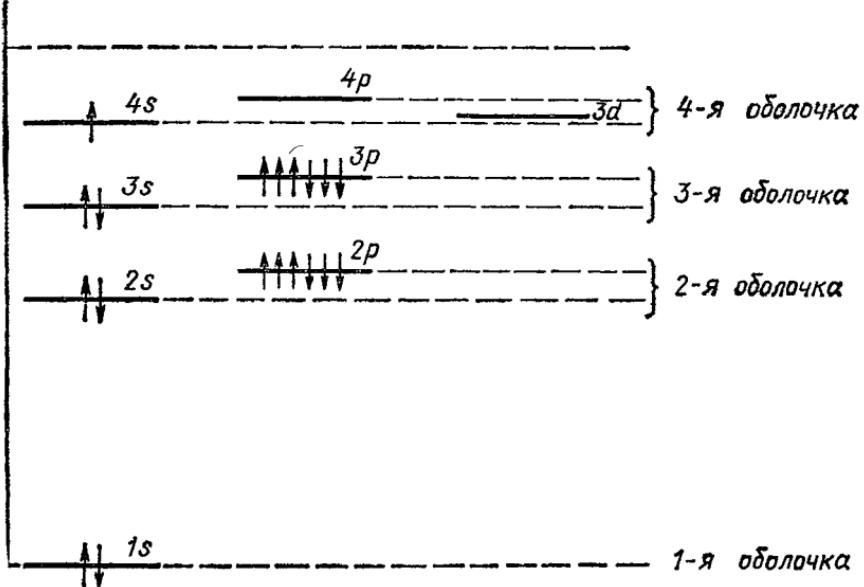


Рис. 45. Схема заполнения одночастичных уровней в атоме калия.

нимой с разностью уровней в одной оболочке и классификация энергетических состояний по оболочкам теряет смысл. Таким образом, четко выраженную оболочечную структуру имеют только низшие энергетические одночастичные состояния.

Аналогично атому гелия состояние любого атома<sup>1</sup> принято характеризовать указанием полного орбитального и спинового моментов  $L$  и  $S$  с помощью спектроскопических обозначений типа  $^2S_{1/2}$ ,  $^3P_0$  и т. д. Различие энергий атомных уровней, соответствующих различным  $L$  и  $S$  при одинаковой электронной конфигурации, обусловлено электростатическим взаимодействием электронов. Релятивистские эффекты приводят к расщеплению уровня с заданными значениями  $L$  и  $S$  на ряд близко расположенных уровней с разными значениями полного момента электронов  $J$  (тонкая структура). Количество компонентов этого мультиплетного расщепления равно  $2S+1$  при  $L \geq S$  или  $2L+1$  при  $L \leq S$ . Каждый из уровней тонкой структуры остается вырожденным по проекциям полного момента  $J_z$ . Сумма чисел  $2J+1$ , указывающих кратность вырождения компонентов тонкой структуры, по всем возможным значениям  $J$  равна  $(2L+1)(2S+1)$ ; это — кратность вырождения нерелятивистского уровня с заданными значениями  $L$  и  $S$ .

Квантовые числа основного состояния атома устанавливаются с помощью эмпирического правила Хунда: наименьшей энергией

<sup>1</sup> Состояние атома иногда называют *спектральным термом*.

обладает терм с наибольшим возможным при данной электронной конфигурации значением  $S$  и наибольшим возможным при этом  $S$  значением  $L$ . Взаимное расположение компонентов тонкой структуры зависит от количества электронов в последней электронной оболочке. Если в ней имеется не более половины максимального возможного числа электронов, то полный момент основного состояния выражается формулой:

$$J = |L - S|.$$

Если же оболочка заполнена более чем наполовину, то

$$J = L + S.$$

В первом случае совокупность уровней тонкой структуры называется *нормальным мультиплетом*, а во втором случае — *обращенным мультиплетом*.

Указанная выше классификация атомных состояний основана на представлении, согласно которому орбитальные моменты отдельных электронов атома складываются в полный орбитальный момент  $L$ , а их спины — в полный спиновый момент  $S$ . Такое приближение, которое называют *случаем Расселя-Саундерса* (или *схемой LS-связи*), имеет смысл лишь при небольшом спин-орбитальном взаимодействии электронов. Оно применимо, когда интервалы тонкой структуры малы по сравнению с разностями уровней, соответствующих различным  $L$  и  $S$ . Этот случай реализуется для легких атомов, но по мере увеличения атомного номера *LS*-приближение становится неприменимым из-за существенного увеличения релятивистских взаимодействий. В предельном случае большого спин-орбитального взаимодействия не имеет смысла классификация состояний по орбитальным и спиновым моментам, так как они не сохраняются в отдельности. В этом случае одночастичные состояния можно охарактеризовать квантовыми числами  $n, l, j, j_z$  (ср. § 22), а состояние атома в целом — набором квантовых чисел  $n_i, l_i, j_i$  для каждого электрона и значениями полного момента импульса  $J$  и его проекции  $J_z$ . Такое приближение, которое называют *схемой jj-связи*, фактически не реализуется. На самом деле для тяжелых атомов наблюдается связь, промежуточная между *LS*- и *jj*-типами. Причиной этого является то, что спин-орбитальное взаимодействие для тяжелых атомов сравнимо по порядку величины с «остаточным» электростатическим взаимодействием электронов, которое нельзя свести к центрально-симметрическому самосогласованному полю. Оба указанных эффекта равноправно участвуют в образовании мультиплета состояний с разными значениями полного момента  $J$ , т. е. дают вклады одного порядка в интервалы тонкой структуры. Количественные формулы, описывающие предельные типы связей, становятся неприменимыми, однако даже для тяжелых атомов может быть сохранена качественная классификация.

кация по квантовым числам  $L, S, J$ , в особенности для основных состояний.

Перейдем теперь к рассмотрению конкретных атомов, составляющих периодическую систему элементов. Для этого будем представлять себе каждый последующий элемент путем добавления одного электрона в электронной оболочке предыдущего атома и увеличения заряда ядра на единицу. В соответствии с принципом Паули дополнительный электрон должен иметь другой набор одночастичных квантовых чисел по сравнению с любым имеющимся электроном. В основном состоянии электроны должны находиться в состояниях с наименьшими квантовыми числами  $n, l$ , чтобы энергия атома была минимальной. Таблица 4 показывает последовательность заполнения электронных оболочек в периодической системе элементов. Максимальное число электронов, которые могут находиться в заданной оболочке, совпадает с числом различных состояний в оболочке (последний столбец таблицы). Совокупность электронов, заполняющих все состояния оболочки, называют *замкнутой (заполненной) оболочкой*. Орбитальные и спиновые моменты электронов в замкнутых оболочках взаимно компенсируются, поэтому при определении квантовых чисел основного состояния атома нужно рассматривать только незаполненную оболочку.

Таблица 4

Номер оболочки	Электронные состояния	Полное число состояний в оболочке
1	$1s$	2
2	$2s, 2p$	8
3	$3s, 3p$	8
4	$4s, 3d, 4p$	18
5	$5s, 4d, 5p$	18
6	$6s, 4f, 5d, 6p$	32
7	$7s, 6d, 5f, \dots$	

Первым элементом периодической системы является атом водорода, в нормальном состоянии которого имеется один электрон в состоянии  $1s$ . Полный момент атома совпадает со спиновым моментом электрона  $s = \frac{1}{2}$ , поэтому спектроскопическое обозначение основного терма имеет вид  $^2S_{1/2}$ . При переходе к следующему элементу, гелию, нужно добавить еще один электрон в состоянии  $1s$  с противоположным направленным спином. Образуется замкнутая электронная оболочка с устойчивой электронной конфигурацией инертного элемента. Ионизационный потенциал гелия приблизительно вдвое больше потенциала водорода, так как дополнительный электрон попадает в поле иона  $\text{He}^+$ .

которое на малых расстояниях от ядра вдвое сильнее поля ядра атома водорода.

Третий элемент, литий, образуется добавлением к электронной конфигурации гелия электрона в состоянии  $2s$ . Этим начинается заполнение второй электронной оболочки, которая расположена в более далекой, внешней области пространства по сравнению с первой оболочкой. В результате более слабого взаимодействия электрона с ядром уровень  $2s$  при заданном  $Z$  расположен выше уровня  $1s$ . Увеличение заряда ядра приводит к понижению всех уровней энергии, однако при переходе от  $Z=2$  к  $Z=3$  эффект уменьшения энергии связи за счет более периферийного расположения дополнительного электрона значительно преобладает над эффектом понижения одночастичных уровней энергии за счет увеличения заряда ядра. Указанное обстоятельство выражается в резком уменьшении ионизационного потенциала при переходе к литию. Внешний электрон лития связан с «атомным остатком», состоящим из ядра и замкнутой гелиоподобной оболочки, даже более слабо, чем электрон в атоме водорода. Химические и оптические свойства атомов лития и водорода оказываются подобными, так как они обусловлены наличием одного слабо связанного электрона во внешней оболочке. В частности, оба атома имеют одинаковый основной терм  ${}^2S_{1/2}$ .

Следующим элементом после лития является бериллий с электронной конфигурацией  $(1s)^2 (2s)^2$  и с основным термом  ${}^1S_0$ . Дальнейшие переходы к более тяжелым атомам до неона включительно ( $Z=10$ ) получаются последовательным добавлением  $2p$ -электронов. При этом энергии связи добавляемых электронов в целом растут из-за увеличения заряда ядра (рис. 46). На неоне заканчивается заполнение второй оболочки, поэтому мы приходим к устойчивой электронной конфигурации инертного газа. У натрия ( $Z=11$ ) начинает заполняться третья оболочка, так как дополнительный электрон может находиться только в состоянии  $3s$ . При переходе от Не к Na наблюдается резкое падение ионизационного потенциала по той же причине, что и в случае перехода от Не к Li. Кроме того, мы наблюдаем аналогичное изменение химических и оптических свойств, так как приходим к электронной конфигурации с одним электроном во внешней оболочке. Восемь элементов от Na до Ag получаются за счет заполнения состояний  $3s$  и  $3p$ , в результате чего образуется ряд элементов, аналогичный ряду элементов от Li до Ne, который образовался за счет заполнения состояний  $2s$  и  $2p$ . Обоим рядам соответствует одна и та же последовательность основных термов (см. табл. 5) и одинаковое периодическое изменение химических свойств элементов. Эта закономерность была предугадана Д. И. Менделеевым, который расположил элементы в виде таблицы «периодической системы элементов по группам и рядам». Рассмотренные выше элементы составляют три первых ряда таблицы Менделеева.

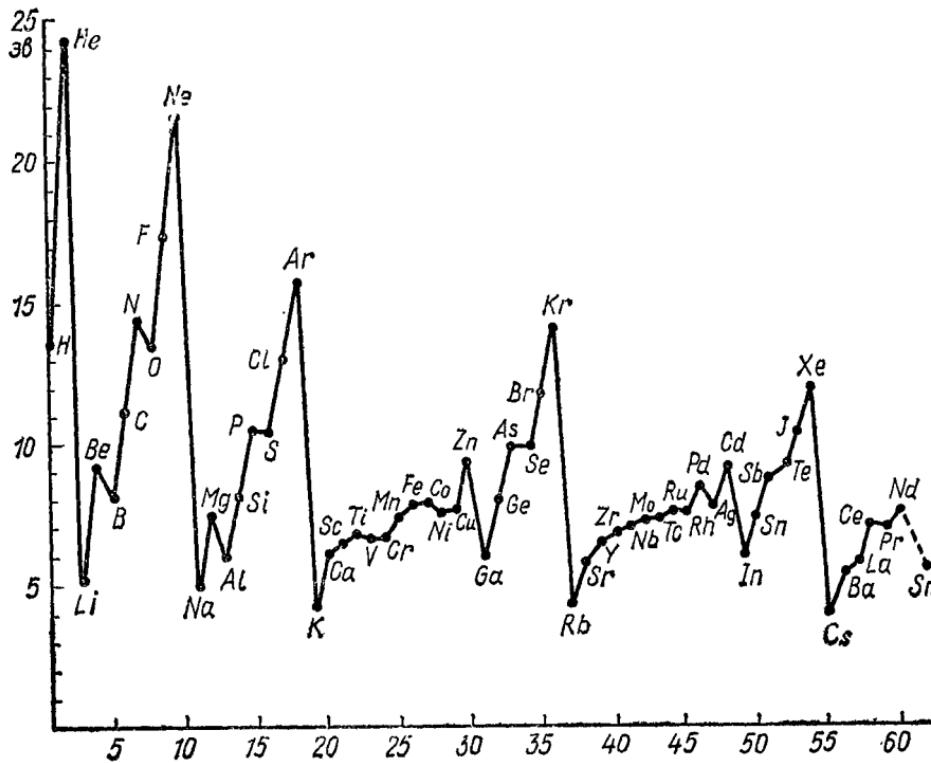


Рис. 46. Ионизационные потенциалы атомов

Как мы видим, открытая Д. И. Менделеевым закономерность объясняется периодичностью изменений в структуре внешних электронных оболочек. Сходные между собой элементы расположены в вертикальных столбцах (группах) таблицы и имеют похожие внешние оболочки. Так, инертные газы Ne, Ar, Kr, Xe, Rn имеют замкнутые внешние оболочки из 8 электронов. Щелочные металлы (элементы первой группы) имеют один электрон в *s*-состоянии сверх оболочки инертного газа, поэтому их основной терм  $^2S_{1/2}$  совпадает с основным термом водорода. Щелочноземельные металлы (элементы второй группы) имеют два электрона сверх оболочки инертного газа и основной терм  $^1S_0$ . Галоиды F, Cl, Br, I имеют внешние оболочки, в которых недостает одного электрона до оболочки инертного газа. Отсутствие электрона в оболочке можно рассматривать как «дырку», состояние которой определяется теми же квантовыми числами, что и состояние отсутствующего электрона. По этой причине галоиды имеют основной терм  $^2P_{3/2}$ , аналогичный терму  $^2P_{1/2}$  у элементов с одним внешним *p*-электроном. Отличие полных моментов *J* обусловлено тем, что в одном случае мы имеем дело с нормальным мультиплетом, для которого нижнее энергетическое состояние соответствует полному моменту  $J=L-S$ , а в другом случае — с обращенным мультиплетом, для которого нижнее энергетическое состояние соответствует  $J=L+S$ .

Таблица Менделеева состоит из десяти горизонтальных рядов, которые составляют семь периодов. Каждому периоду соответствует заполнение одной из оболочек, указанных в таблице 4. За рассмотренными выше периодами из 2 и 8 элементов следуют два больших периода по 18 элементов и большой период из 32 элементов, содержащий лантаниды (редкоземельные элементы). Последний период, включающий трансурановые элементы, заполнен лишь частично известными в настоящее время элементами. Каждый из трех заполненных больших периодов подразделяется на два ряда, что связано с участием *d*- и *f*-состояний в соответствующих оболочках. Эти состояния имеют следующую особенность, отличающую их от *s*- и *p*-состояний. Кривые эффективного потенциала для *d*- и *f*-состояний после глубокого минимума начинают быстро подниматься из-за возрастания относительного вклада центробежного потенциала, причем эти кривые проходят значительно левее кривых эффективного потенциала для *s*- и *p*-состояний. Значит, среднее расстояние электронов от ядра в *d*- и *f*-состояниях меньше среднего расстояния в *s*- и *p*-состояниях (рис. 47), т. е. *f*-электроны расположены более глубоко по сравнению с *s*-электронами при том же самом или более высоком главном квантовом числе. Указанное обстоятельство проявляется, например, в химических свойствах элементов, которые соответствуют заполнению 14 состояний *4f*. Эти состояния начинают заполняться после лантана La<sub>57</sub>, у которого 54 электрона входят в состав первых пяти замкнутых оболочек,

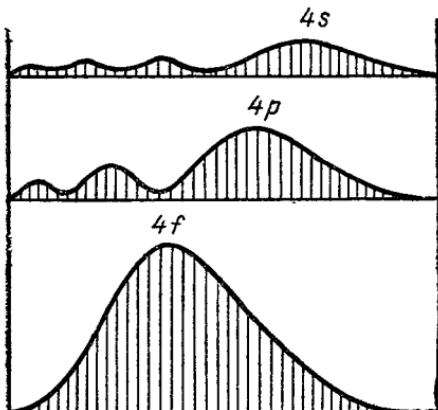


Рис. 47. Радиальное распределение плотности электронного облака атома в состояниях  $4s$ ,  $4p$ ,  $4f$ .

а 3 внешних электрона образуют конфигурацию  $(5d)^1(6s)^2$ . Электроны состояний  $4f$  располагаются во внутренних областях атома, а внешние слои лантана и следующих 14 элементов остаются почти неизменными. По этой причине химические свойства этих элементов оказываются настолько похожими, что их относят к одной клетке периодической системы элементов, занимаемой лантаном (отсюда название — лантаниды). Другим примером является группа элементов  $\text{Th}_{90}$ ,  $\text{Pa}_{91}$ ,  $\text{U}_{92}$ ,  $\text{Np}_{93}$ ,  $\text{Pu}_{94}$ ,  $\text{Am}_{95}$ ,  $\text{Cm}_{96}$ ,  $\text{Bk}_{97}$ ,  $\text{Cf}_{98}$ ,  $\text{Es}_{99}$ ,  $\text{Fm}_{100}$ ,  $\text{Md}_{101}$ ,  $\text{No}_{102}$ ,  $\text{Lr}_{103}$ ,  $\text{Ku}_{104}$ .

$\text{Fm}_{100}$ ,  $\text{Md}_{101}$ ,  $\text{No}_{102}$ ,  $\text{Lr}_{103}$ ,  $\text{Ku}_{104}$ ,

которые соответствуют заполнению оболочек  $5f$  и  $6d$  при неизменной конфигурации  $(7s)^2$  внешних электронов, совпадающей с конфигурацией атома актиния  $\text{Ac}_{89}$ . Из-за сходных химических свойств эти атомы относят к одной клетке периодической системы элементов, занимаемой актинием, и называют *актинидами*.

Специфическими свойствами обладают также элементы, у которых происходит заполнение  $d$ -оболочек, поэтому их выделяют иногда в самостоятельные группы. Заполнение  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -оболочек происходит в группах, называемых соответственно группами железа, палладия и платины. Все элементы, содержащие заполненные  $d$ - и  $f$ -оболочки или не содержащие их вообще, называют элементами *главных групп* в противоположность элементам *промежуточных групп*, у которых только происходит заполнение  $d$ - и  $f$ -оболочек. Обратим внимание на то, что заполнение  $d$ - и  $f$ -оболочек происходит менее закономерно, чем заполнение  $s$ - и  $p$ -оболочек у элементов главных групп. Для элементов промежуточных групп характерным является своего рода «соревнование» между  $d$ - или  $f$ -состояниями и  $s$ -состояниями с более высокими значениями главного квантового числа (это видно из таблицы распределения электронов в атомах по оболочкам, см. табл. 5). Например, в группе железа хром имеет конфигурацию внешних электронов  $(3d)^5 (4s)^1$ , хотя он стоит в таблице Менделеева сразу за ванадием с конфигурацией внешних электронов  $(3d)^3 (4s)^2$ . При переходе от  $V_{23}$  к  $Cr_{24}$  энергетически более выгодной оказалась «переброска» одного электрона из  $4s$ -оболочки в  $3d$ -оболочку. По той же причине сразу за никелем, у которого имеется восемь  $3d$ -электронов, следует медь с десятью  $3d$ -электронами. С меди начинается ряд из 8 элементов, у кото-

Таблица 5а

Элемент	<i>K</i>	<i>L</i>		<i>M</i>			<i>N</i>		Основной терм
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	
H 1	1								$^2S_{1/2}$
He 2	2								$^1S_0$
Li 3	2	1							$^2S_{1/2}$
Be 4	2	2							$^1S_0$
B 5	2	2	1						$^2P_{1/2}$
C 6	2	2	2						$^3P_0$
N 7	2	2	3						$^4S_{3/2}$
O 8	2	2	4						$^3P_2$
F 9	2	2	5						$^2P_{3/2}$
Ne 10	2	2	6						$^1S_0$
Na 11				1					$^2S_{1/2}$
Mg 12				2					$^1S_0$
Al 13				2	1				$^2P_{1/2}$
Si 14	Конфигурация неона			2	2				$^3P_0$
P 15				2	3				$^4S_{3/2}$
S 16				2	4				$^3P_2$
Cl 17				2	5				$^2P_{3/2}$
Ar 18				2	6				$^1S_v$
K 19						1			$^2S_{1/2}$
Ca 20						2			$^1S_0$
Sc 21						1	2		$^2D_{3/2}$
Ti 22						2	2		$^3F_2$
V 23	Конфигурация аргона					3	2		$^4F_{3/2}$
Cr 24						5	1		$^7S_3$
Mn 25						5	2		$^6S_{5/2}$
Fe 26						6	2		$^5D_4$
Co 27						7	2		$^4F_{9/2}$
Ni 28						8	2		$^3F_4$

Таблица 55

Элемент	Конфи- гурация внутрен- них слоев	M	N				O	Основной терм	
			3d	4s	4p	4d			
Cu 29	Конфи- гурация аргона	10	1						$2S_{1/2}$
Zn 30		10	2						$1S_0$
Ga 31		10	2	1					$2P_{1/2}$
Ge 32		10	2	2					$3P_0$
As 33		10	2	3					$4S_{3/2}$
Se 34		10	2	4					$3P_{3/2}$
Br 35		10	2	5					$2P_2$
Kr 36		10	2	6					$1S_0$
Rb 37	Конфигурация криптона						1		$2S_{1/2}$
Sr 38						1	2		$1S_0$
Y 39							2		$2D_{3/2}$
Zr 40					2		2		$3F_2$
Nb 41					4		1		$6D_{1/2}$
Mo 42					5		1		$7S_3$
Tc 43					6		1		$6S_{5/2}$
Ru 44					7		1		$5F_5$
Rh 45					8		1		$4F_{9/2}$
Pd 46					10				$1S_0$
Ag 47	Конфигурация палладия						1		$2S_{1/2}$
Cd 48							2		$1S_0$
In 49							2	1	$2P_{1/2}$
Sn 50							2	2	$3P_0$
Sb 51							2	3	$4S_{3/2}$
Te 52							2	4	$3P_2$
J 53							2	5	$2P_{3/2}$
Xe 54							2	6	$1S_0$

Таблица 56

Элемент	Конфигурация внутренних слоев	N	O				P	Основной терм
			4f	5s	5p	5d		
Cs 55							1	$2S_{1/2}$
Ba 56							2	$1S_0$
La 57						1	2	$2D_{3/2}$
Ce 58		2					2	$3H_4$

Элемент	Конфигурация внутренних слоев	N	O			P	Основной терм
			4f	5s	5p		
Pr 59		3				2	$4I_{9/2}$
Nd 60		4				2	$5I_4$
Pm 61		5				2	$6H_{5/2}$
Sm 62		6				2	$7F_0$
Eu 63	Слои от 1s до 4d содержат 46 электронов	7	Слон 5s и 5p содержат 8 электронов		1	2	$8S_{7/2}$
Gd 64		7			1	2	$9D_2$
Tb 65		8			1	2	$8H_{17/2}$
Dy 66		10				2	$5I_8$
Ho 67		11				2	$4I_{15/2}$
Er 68		12				2	$3H_6$
Tu 69		13				2	$2F_{7/2}$
Yb 70		14				2	$1S_0$
Lu 71					1	2	$2D_{3/2}$
Hf 72	Слои от 1s до 5p содержат 68 электронов				2	2	$3F_2$
Ta 73					3	2	$4F_{3/2}$
W 74					4	2	$5D_0$
Re 75					5	2	$6S_{5/2}$
Os 76					6	2	$5D_4$
Ir 77					7	2	$4F_{9/2}$
Pt 78					9	1	$3D_3$

Таблица 5г

Элемент	Конфигурация внутренних слоев	O	P			Основной терм	
			5f	6s	6p		
Au 79				1			$2S_{1/2}$
Hg 80				2			$1S_0$
Tl 81				2	1		$2P_{1/2}$
Pb 82				2	2		$3P_0$
Bi 83				2	3		$4S_{3/2}$
Po 84	Слои от 1s до 5d содержат 78 электронов			2	4		$3P_2$
At 85				2	5		$2P_{3/2}$
Rn 86				2	6		$1S_0$
Fr 87				2	6	1	$2S_{1/2}$
Ra 88				2	6	2	$1S_0$
Ac 89				2	6	2	$2D_{3/2}$
Th 90				2	6	2	$3F_2$

Элемент	Конфигурация внутренних слоев	<i>O</i>	<i>P</i>			<i>Q</i>	Основной терм
		5 <i>f</i>	6s	6 <i>p</i>	6 <i>d</i>	7s	
Pa 91		2	2	6	1	2	$^4K_{11/2}$
U 92		3	2	6	1	2	$^5L_6$
Np 93		4	2	6	1	2	$^6L_{11/2}$
Pu 94		6	2	6		2	$^7F_0$
Am 95		7	2	6		2	$^8S_{7/2}$
Cm 96	Слои от 1s до 5 <i>d</i> содержат 78 электронов	7	2	6	1	2	
Bk 97		8	2	6	1	2	$^9D_2$
Cf 98		10	2	6		2	
Es 99		11	2	6		2	
Fm 100		12	2	6		2	
Md 101		13	2	6		2	
No 102		14	2	6		2	
Lr 103		14	2	6	1	2	
Ku 104		14	2	6	2	2	

рых заполнена  $3d$ -оболочка и происходит заполнение  $4s$  и  $4p$ -состояний аналогично тому, как это имеет место во втором и третьем рядах таблицы Менделеева.

### § 37. МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА

Основные трудности в решении задачи о молекуле (связанное состояние атомов) обусловлены наличием нескольких ядер. Электроны движутся теперь в поле, которое даже в грубом приближении нельзя считать центрально-симметрическим. Но массы атомных ядер велики по сравнению с массой электронов, поэтому энергия движения ядер значительно меньше энергии движения электронов. Учитывая это обстоятельство, можно начать решение задачи с исследования движения электронов при неподвижных ядрах, как это уже делалось в задаче об атоме. Движение ядер можно учесть в последующих приближениях методом теории возмущений. Такой способ решения задачи о молекуле, который называется *адиабатическим приближением*, позволил понять природу химической связи и основные свойства молекул.

Рассмотрим в качестве примера молекулу водорода — связанное состояние двух атомов водорода. Первый этап адиабатического приближения состоит в решении «электронного» уравнения Шредингера, которое описывает движение двух электронов 1, 2

около неподвижных ядер  $a$  и  $b$ , находящихся на расстоянии  $R$  друг от друга:

$$[\hat{H}_0 - E(R)] \Psi(R, 1, 2) = 0, \quad (37.1)$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) - e^2 \left[ \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2b}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right]. \quad (37.2)$$

Волновая функция  $\Psi(R, 1, 2)$  и энергия  $E(R)$  зависят от  $R$  как от параметра. Обозначения взаимных расстояний между ядрами и электронами показаны на рисунке 48. Уравнение (37.1) может быть исследовано аналогично уравнению (35.1) для атома гелия методом теории возмущений. В нулевом приближении волновую функцию молекулы можно построить из двух одночастичных водородных функций (20.13) аналогично волновой функции гелия. Координатная часть должна быть симметрична для полного спина  $S=0$  и антисимметрична для  $S=1$ :

$$\Psi_{\text{симм}}^{(0)}(R, 1, 2) = N_{\text{симм}} \{ \Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \Psi_b(1) \}, \quad (37.3)$$

$$\Psi_{\text{анти}}^{(0)}(R, 1, 2) = N_{\text{анти}} \{ \Psi_a(1) \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \Psi_b(1) \}. \quad (37.4)$$

Коэффициент  $N$  в (37.3), (37.4) определяется из условия нормировки. Одночастичные функции в атомных единицах имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \Psi_a(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{1a}}, \quad \Psi_a(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{2a}}, \\ \Psi_b(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{1b}}, \quad \Psi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{2b}}. \end{aligned} \quad (37.5)$$

Энергия молекулы в нулевом приближении равна удвоенной энергии атома водорода  $E^{(0)} = -2E_R$ , а учет поправок первого порядка можно сделать путем вычисления интеграла

$$E(R) \approx E^{(0)} + E^{(1)} = \int \Psi^{(0)}(R, 1, 2) \hat{H}_0 \Psi^{(0)}(R, 1, 2) dV_1 dV_2. \quad (37.6)$$

Подставляя гамильтониан (37.2) и используя одночастичные уравнения типа

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{1a}} \right) \Psi_a(1) = -E_r \Psi_a(1), \quad (37.7)$$

запишем поправку первого порядка так:

$$E_{\text{симм}}^{(1)} = 2N_{\text{симм}}^2 (Q + A), \quad (37.8)$$

$$E_{\text{анти}}^{(1)} = 2N_{\text{анти}}^2 (Q - A). \quad (37.9)$$

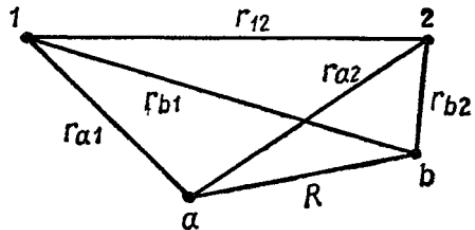


Рис. 48. Обозначение расстояний между электронами и ядрами в молекуле водорода.

Здесь величина

$$\begin{aligned}
 Q = & \int \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) \left[ -\frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] dV_1 dV_2 + \frac{e^2}{R} = \\
 = & - \int \Psi_a^2(1) \frac{e^2}{r_{1b}} dV_1 - \int \Psi_b^2(2) \frac{e^2}{r_{2a}} dV_2 + \\
 & + \int \Psi_a^2(1) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_b^2(2) dV_1 dV_2 + \frac{e^2}{R}
 \end{aligned} \quad (37.10)$$

называется *интегралом кулоновского взаимодействия*, а величина

$$\begin{aligned}
 A = & \int \Psi_a(1) \Psi_b(2) \left[ \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} \right] \Psi_a(2) \Psi_b(1) dV_1 dV_2 = \\
 = & \frac{e^2}{R} S^2 + \int \Psi_a(1) \Psi_b(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_a(2) \Psi_b(1) dV_1 dV_2 - \\
 - & S \int \Psi_a(1) \frac{e^2}{r_{1b}} \Psi_b(1) dV_1 - S \int \Psi_b(2) \frac{e^2}{r_{2a}} \Psi_a(2) dV_2,
 \end{aligned} \quad (37.11)$$

где

$$S = \int \Psi_a(1) \Psi_b(1) dV_1,$$

называется *обменной энергией*. Эти величины являются аналогами интегралов (35.16) и (35.17), определяющих поправки первого порядка для гелия. Действительно, первое слагаемое в (37.10) равно среднему значению энергии кулоновского взаимодействия ядра  $b$  с электроном  $1$ , создающим плотность электрического заряда  $\rho_{a1}(1) = -e \Psi_a^2(1)$ . Второе слагаемое, численно равное первому, имеет смысл энергии взаимодействия ядра  $a$  с электроном  $2$ . Третье слагаемое равно средней энергии взаимодействия двух электронов, а четвертое слагаемое — энергии взаимодействия двух ядер. В целом величина (37.10) определяет кулоновское взаимодействие электронов и ядер без учета эффекта тождественности электронов.

Величина (37.11) соответствует той части взаимодействия, которая связана с корреляцией в движении электронов, возникающей из-за симметризации волновой функции.

На рисунке 49 показаны графики энергий как функций расстояния между ядрами. Начало отсчета помещено в точку  $E(R) = -2E_R$ , дающую значение энергии молекулы при бес-

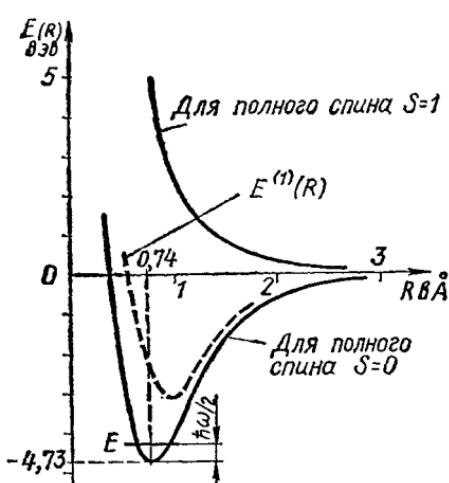


Рис. 49. Энергия молекулы водорода при фиксированном положении ядер как функция расстояния между ядрами. Пунктиром показана кривая, полученная в первом порядке теории возмущений.

конечно большом расстоянии между ядрами ( $R \rightarrow \infty$ ). Наличие минимума для синглетного спинового состояния ( $S = 0$ ) означает, что в равновесном состоянии ядра находятся друг от друга на конечном расстоянии  $R \approx 1,4 r_B = 0,74 \text{ \AA}$ . Монотонное убывание энергии для триплетного спинового состояния ( $S = 1$ ) означает наличие отталкивающего взаимодействия и невозможность образования связанного состояния двух атомов водорода<sup>1</sup>. Как мы видим, образование молекулы водорода возможно только при антипараллельной ориентации спинов электронов. Равенство нулю полного спина  $S$  приводит к отсутствию магнитного момента у молекулы водорода. Значит, водородный газ должен быть диамагнетиком, что и подтверждается экспериментом.

Второй этап решения задачи о молекуле методом адиабатического приближения состоит в нахождении движения ядер при заданном электронном состоянии, которое характеризуется энергией  $E(R)$ . При этом функция  $E(R)$  играет роль потенциальной энергии взаимодействия ядер, учитывающей наличие «электронного облака» около ядер. Волновую функцию молекулы можно представить в виде

$$\Psi = \Psi(R, 1, 2) \Phi(\mathbf{R}), \quad (37.12)$$

где функция  $\Phi(\mathbf{R})$  описывает относительное движение ядер при заданном состоянии движения электронов, которому соответствует электронная волновая функция  $\Psi(R, 1, 2)$ . Для нахождения функции  $\Phi(\mathbf{R})$  нужно решить «ядерное» уравнение Шредингера

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_{ab}} \Delta_{\mathbf{R}} + E(R) \right] \Phi(\mathbf{R}) = E\Phi(\mathbf{R}). \quad (37.13)$$

Здесь  $m_{ab} = m_p/2$  — приведенная масса ядер, а  $E$  — полная энергия молекулы с учетом движения ядер. Уравнение (37.13) совпадает формально с уравнением Шредингера для частицы в центрально-симметрическом поле, которое вблизи равновесного положения ядер можно записать в виде осцилляторного потенциала (ср. § 15, 18):

$$E(R) \approx E(R_0) + \frac{m_{ab}\omega^2}{2}(R - R_0)^2, \\ \omega = \sqrt{E''(R_0)/m_{ab}}. \quad (37.14)$$

Отсюда следует, что ядра будут совершать колебательное движение с частотой  $\omega$  около положения равновесия  $R = R_0$ . В соот-

<sup>1</sup> Строгий анализ показывает, что в триплетном состоянии на больших расстояниях имеется неглубокий минимум кривой  $E_{\text{ант}}(R)$ , который в масштабе, принятом на рисунке 49, незаметен. Минимум соответствует силам вандер-ваальсового притяжения между атомами. Эти силы настолько слабы, что не могут обеспечить существование устойчивой молекулы в триплетном состоянии.

в соответствии с формулой (15.13) различным колебательным состояниям соответствует «колебательная» энергия

$$E_{\text{кол}} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (37.15)$$

характеризуемая колебательным (или вибрационным) квантовым числом  $n$ . В приближении (37.14) колебательные уровни энергии расположены эквидистантно, но на самом деле они сгущаются при более высоких значениях квантового числа  $n$ . Основному состоянию соответствует энергия нулевых колебаний  $\hbar\omega/2 = 0,27 \text{ эв}$ , поэтому энергия диссоциации молекулы водорода равна:

$$D = -E_{\text{мин}} = -E(R_0) - \frac{\hbar\omega}{2} = (4,73 - 0,27) \text{ эв} = 4,46 \text{ эв}. \quad (37.16)$$

Кроме колебаний около положения равновесия, возможно вращение молекулы, связанное с наличием угловых переменных  $\theta, \phi$  у вектора  $\mathbf{R}$ . В соответствии с § 16 и 18 вращательному движению ядер соответствует *вращательная* (или *ротационная*) *энергия*

$$E_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad (37.17)$$

$$I = m_{ab} R_0^2$$

и угловая часть функции  $\Phi(\mathbf{R})$  в виде шаровой функции (16.15). Волновая функция молекулы в рассматриваемом приближении изображается произведением трех функций, описывающих электронное, колебательное и вращательное движения:

$$\Psi = \Psi(R_0, 1, 2) \Phi_{\text{кол}}(R) Y_{l, m}(\theta, \phi). \quad (37.18)$$

Здесь функция  $\Phi_{\text{кол}}(R)$  — это радиальная часть функции  $\Phi(\mathbf{R})$ . Связью между указанными типами движения мы пренебрегаем, поэтому полная энергия молекулы выражается суммой

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}}, \quad (37.19)$$

где  $E_{\text{эл}} = E(R_0)$  — электронная энергия (электронный терм) с учетом энергии кулонового взаимодействия ядер в равновесном состоянии. Из формул (37.14) и (37.17) видно, что колебательная и вращательная энергии пропорциональны соответственно  $1/\sqrt{m_p}$  и  $1/m_p$ . Интервалы  $\Delta E_{\text{кол}}$  и  $\Delta E_{\text{вращ}}$  между колебательными и вращательными уровнями содержат дополнительные величины  $\sqrt{m_e/m_p}$  и  $m_e/m_p$  по сравнению с интервалами  $\Delta E_{\text{эл}}$  между электронными уровнями. По этой причине

$$\Delta E_{\text{эл}} \gg \Delta E_{\text{кол}} \gg \Delta E_{\text{вращ}}. \quad (37.20)$$

Таким образом, колебательное движение ядер расщепляет электронные термы на сравнительно близко расположенные колеба-

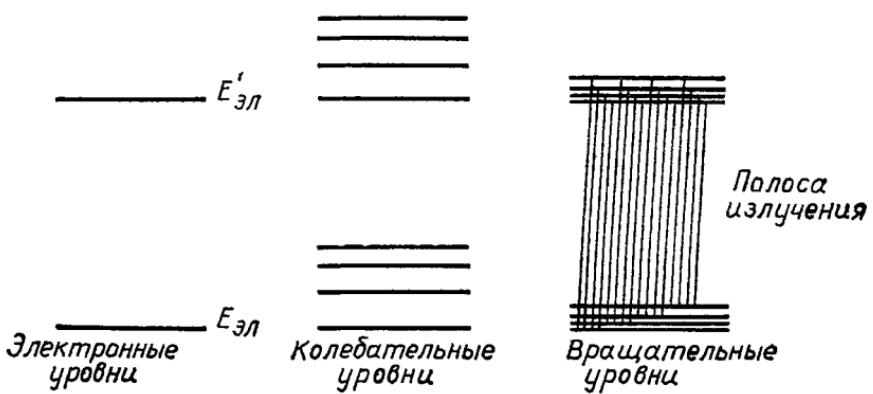


Рис. 50. Схема уровней энергии молекулы водорода с учетом колебательного и вращательного движений.

тельные уровни. Эти уровни в свою очередь расщепляются под влиянием вращательного движения на систему практически сливающихся друг с другом вращательных уровней, как это показано схематически на рисунке 50. Расстояние между вращательными уровнями молекулы водорода определяется *ротационной постоянной*

$$\frac{\hbar^2}{2I} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ эв}, \quad (37.21)$$

входящей в формулу (37.17). Заметим, что в более точных приближениях разделение энергий на колебательную и вращательную оказывается уже невозможным, так как различные типы движения на самом деле не являются независимыми. Истинные уровни энергии молекулы являются вращательно-колебательными в том смысле, что они зависят одновременно сложным образом от квантовых чисел  $l$  и  $n$ . Простая формула (37.19), содержащая отдельные слагаемые, является низшим членом разложения точной зависимости в ряд по степеням квантовых чисел  $l$  и  $n$ . Радиационные переходы между близко расположенными уровнями энергии приводят к характерному спектру излучения молекулы, состоящему из размытых полос. Каждая полоса соответствует огромному числу переходов между вращательно-колебательными компонентами двух электронных термов (см. рис. 50).

При рассмотрении молекулы водорода до сих пор не учитывалось, что два ядра являются тождественными частицами со спином  $s = 1/2$ . Как показано это в § 34, учет тождественности ядер эквивалентен требованию определенной четности координатной функции относительного движения ядер  $\Phi(\mathbf{R})$ . По аналогии с формулами (34.6), (34.12), (35.2) нужно потребовать, чтобы функция  $\Phi(\mathbf{R})$  была четной для полного спина двух ядер  $S^{(p)} = 0$ . Тогда произведение координатной и спиновой амплитуд ядер будет антисимметричной функцией относительно перестановки

ядер. Наоборот, для полного спина двух ядер  $S^{(p)} = 1$  нужно потребовать, чтобы функция была нечетной. Но четность функции  $\Phi(\mathbf{R})$  совпадает с четностью квантового числа  $l$ . Поэтому в синглетном ядерном состоянии могут реализоваться только значения  $l = 0, 2, 4, \dots$ , а в триплетном ядерном состоянии — только значения  $l = 1, 3, 5, \dots$  Два состояния молекулы с разными полными спинами ядер ведут себя как два самостоятельных вида молекул (соответственно — *параводород* и *ортоводород*), так как при столкновении между молекулами водородного газа взаимная ориентация спинов практически никогда не меняется и нет взаимопревращения молекул параводорода и ортовородода. Относительное количество двух видов молекул определяется мультиплетностью, которая играет роль статистического веса. Другими словами, в обычном водородном газе молекулы параводорода содержатся в отношении 1:3.

### § 38. ВАЛЕНТНОСТЬ АТОМОВ

На примере молекулы водорода видно, что способность атомов соединяться в молекулу связана со специфически квантовым обменным взаимодействием. Для образования химической связи между атомами необходимо, чтобы координатная часть волновой функции была симметрична относительно перестановки электронов. В этом случае повышается вероятность пребывания электронов между ядрами — электронные облака атомов сливаются в единое электронное облако молекулы с большой плотностью между ядрами. Электрическое притяжение между ядрами и электронным облаком оказывается сильнее кулонового отталкивания ядер, в результате чего образуется связанное состояние атомов. Электронное облако в молекуле водорода расположено симметрично относительно двух ядер, поэтому связанные атомы остаются в среднем нейтральны. Такие молекулы называются *гомополярными*, а соответствующая химическая связь — *гомополярной* или *ковалентной связью*. При соединении других атомов возможно резко несимметричное расположение электронного облака — это случай так называемой *гетерополярной (ионной) связи*. Гетерополярную молекулу можно представлять себе как расположенные на некотором расстоянии друг от друга положительные и отрицательные ионы. При этом нужно иметь в виду, что разведение атомов не обязательно должно приводить к двум отдельным ионам. Так, например, из молекулы KCl получились бы ионы  $K^+$  и  $Cl^-$ , но молекула NaCl дает в пределе нейтральные атомы Na и Cl.

Симметричная координатная функция двух электронов, которыми «обмениваются» связанные атомы, соответствует антипараллельной ориентации спинов электронов. По этой причине химическую ковалентную связь можно интерпретировать как результат обменного взаимодействия электрона одного атома с электроном

другого атома при условии антипараллельной ориентации спинов электронов и возможности образовать симметричную координатную функцию. Нетрудно увидеть, что указанное условие может быть выполнено не для любого электрона многоэлектронного атома. Пара атомных электронов, которые находятся в одинаково-в одночастичном состоянии и имеют противоположно направленные спины, не может участвовать в ковалентной связи с другим атомом из-за невозможности существования волновой функции молекулы с требующимися свойствами перестановочной симметрии. Такие электроны, которые в квантовой химии называют *спаренными*, дают отталкивание при взаимодействии с другим атомом. Этим объясняется, например, химическая инертность благородных газов Не, Ne, Аг, Kr, Xe, Rn, у которых атомы в основном состоянии содержат только спаренные электроны. Химическая связь может осуществляться только «неспаренными» электронами внешних незаполненных оболочек атома. Такие электроны, которые называют *валентными*, могут объединяться в пары с электронами другого атома так, чтобы электроны каждой пары имели антипараллельную ориентацию спинов. Число нespаренных электронов в атоме совпадает с удвоенным полным спином атома и называется *химической валентностью атома*. Это число указывает количество ковалентных связей, которое может образоваться при «спаривании» электронов данного атома с электронами другого атома. Каждую связь, обусловленную парой валентных электронов, обозначают в химии графически линией, которая соединяет различные атомы молекулы.

Рассмотрим химические свойства элементов главных групп периодической системы, которые имеют заполненные *d*- и *f*-оболочки или не имеют их вообще. Химическая валентность этих элементов определяется *s*- и *p*-электронами незаполненных внешних оболочек. Щелочные металлы, расположенные в первом столбце таблицы Менделеева, имеют во внешней оболочке один *s*-электрон. По этой причине их валентность в нормальном состоянии равна единице. В возбужденном состоянии может образоваться дополнительная пара валентных электронов за счет перехода одного электрона из заполненной оболочки в более высокое энергетическое состояние. Однако для большинства атомов 1-й группы энергия возбуждения настолько велика, что они не могут образовать при этом устойчивых молекул. Исключение составляют атомы Си, Ag и Au, которые могут проявлять более высокую валентность за счет перехода электронов из *d*-оболочки в близкую по энергии *p*-оболочку (например, у Си — из 3d в 4p).

У элементов второй группы (второй столбец таблицы Менделеева) во внешней оболочке имеется два спаренных *s*-электрона. Отсюда следует, что в нормальном состоянии их валентность равна нулю. Возбужденное состояние с электронной конфигурацией (*s*)<sup>1</sup> (*p*)<sup>1</sup> и полным спином  $S = 1$  расположено сравнительно близко к нормальному состоянию, поэтому затраты энергии на

возбуждение атома перекрывается выделением энергии при образовании молекулы. Таким образом, в химических соединениях элементы второй группы проявляют валентность  $v = 2$ .

Элементы, расположенные в третьем столбце таблицы Менделеева, имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $(s)^2 (p)^1$  и спин  $S = 1/2$ . Значит, в нормальном состоянии валентность этих элементов определяется одним неспаренным  $p$ -электроном и равна единице. Близко расположенному возбужденному состоянию с электронной конфигурацией  $(s)^1 (p)^2$  и спином  $S = 3/2$  соответствует валентность  $v = 3$ . У первых элементов этой группы (B, Al) выделение энергии при образовании химических соединений с валентностью 3 преобладает над энергией возбуждения атома. Поэтому указанные элементы ведут себя только как трехвалентные. У более тяжелых элементов третьей группы появляется наклонность к проявлению валентности  $v = 1$ , соответствующей нормальному состоянию атома. Так, Tl ведет себя в равной степени как одновалентный (например, в соединении  $TlCl$ ) и трехвалентный элемент (в соединении  $TlCl_3$ ).

Элементы четвертой группы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $(s)^2 (p)^2$  в нормальном состоянии ( $S = 1$ ) и  $(s)^1 (p)^3$  в близком к нему возбужденном состоянии ( $S = 2$ ). Соответственно атомы ведут себя как двухвалентные и четырехвалентные. Аналогично элементам третьей группы первые элементы четвертой группы (C, Si) проявляют в основном высшую валентность, а наклонность к проявлению валентности  $v = 2$  возрастает с увеличением атомного номера.

У элементов пятой группы нормальному состоянию соответствуют электронная конфигурация внешней оболочки  $(s)^2 (p)^3$ , спин  $S = 3/2$  и валентность  $v = 3$ . Возбужденное состояние со спином  $S = 5/2$  может получиться только при переходе одного из  $s$ -электронов в следующую энергетическую оболочку с более высоким значением главного квантового числа:  $(s)^2 \rightarrow (s)^1 (s')^1$ . Энергия возбуждения получающейся при этом конфигурации  $(s)^1 (p)^3 (s')^1$  довольно велика, но она может все же перекрываться энергией связи в некоторых химических соединениях. По этой причине элементы, расположенные в пятом столбце таблицы Менделеева, ведут себя как трехвалентные и пятивалентные. Так, например, азот в соединении  $NH_3$  трехвалентен, а в  $HNO_3$  — пятивалентен.

У элементов шестой группыциальному состоянию соответствуют конфигурации внешней оболочки  $(s)^2 (p)^4$ , спин  $S = 1$  и валентность  $v = 2$ . Возбуждение одного из  $p$ -электронов приводит к конфигурации  $(s)^2 (p)^3 (s')^1$  со спином  $S = 2$ , а возбуждение еще одного  $s$ -электрона — к конфигурации  $(s)^1 (p)^3 (s')^1 (p')^1$  со спином  $S = 3$ . Эти возбужденные состояния образуются в некоторых химических соединениях, где атомы шестой группы ведут себя как четырех- и шестивалентные. Исключение составляет самый легкий элемент, кислород, который проявляет только низшую валентность  $v = 2$ , соответствующуюциальному состоянию.

В группе галоидов (седьмой столбец таблицы Менделеева) нормальному состоянию соответствуют конфигурации  $(s)^2 (p)^5$ , спин  $S = \frac{1}{2}$  и валентность  $v = 1$ . Атомы этой группы могут вступать в химические соединения также в возбужденных состояниях с конфигурациями  $(s)^2 (p)^4 (s')^1$ ,  $(s)^2 (p)^3 (s')^1 (p')^1$ ,  $(s)^1 (p)^3 (s')^1 (p')^2$ , которым соответствуют спины  $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{5}{2}$ ,  $\frac{7}{2}$  и валентности  $v = 3, 5, 7$ . При этом лишь первый элемент, фтор, всегда одновалентен.

В группе благородных газов все оболочки полностью заполнены, поэтому в нормальном состоянии атомы не вступают в химические соединения ( $v = 0$ ). Энергии возбуждения благородных газов очень велики и в большинстве случаев не могут быть перекрыты энергией связи в химических соединениях. С этим связана химическая инертность элементов, расположенных восьмом столбце таблицы Менделеева. Однако из этого правила имеются исключения. Так, например, молекула  $\text{He}_2$  может образоваться при взаимодействии атома гелия в нормальном состоянии с атомом в возбужденном состоянии за счет сильного обменного эффекта. Элементы  $\text{Xe}$  и  $\text{Rn}$  могут образовывать устойчивые соединения с фтором, по-видимому, за счет перехода электронов из внешней оболочки в сравнительно близкие  $f$ - или  $d$ -состояния.

Рассмотрим теперь химические свойства элементов промежуточных групп, у которых имеются незаполненные  $d$ - и  $f$ -оболочки. Из-за глубокого расположения этих оболочек  $d$ - и  $f$ -электроны слабо взаимодействуют с другими атомами в молекуле, вообще не принимая участия иногда в валентной связи. При возбуждении  $d$ - и  $f$ -электроны могут переходить в более высокие  $s$ - и  $p$ -состояния, увеличивая тем самым валентность атома на единицу. Иногда  $d$ - и  $f$ -оболочки частично участвуют в образовании валентных связей, причем опять заданный элемент может проявлять отличающиеся на единицу валентности. Эта особенность отличает элементы промежуточных групп от элементов главных групп, у которых изменение валентности связано с дополнительным участием четного числа спаренных электронов при их превращении в неспаренные электроны.

Выяснение природы химической связи между атомами является важной заслугой квантовой теории, которая объяснила главную особенность химических сил — *свойство насыщения*. Как мы видим, каждая ковалентная связь между атомами образуется при «спаривании» их валентных электронов, после чего они уже не могут образовывать новых химических связей. Например, два атома водорода притягиваются друг к другу при антипараллельной ориентации спинов электронов и образуют молекулу  $\text{H}_2$ , но третий атом водорода уже отталкивается от молекулы из-за невозможности образования притягивающего обменного взаимодействия.

ствия. Квантовая механика успешно объяснила другую важную особенность химических связей—их *пространственную направленность*. Так, расположение атомов в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  в виде треугольника является следствием анизотропной формы угловых распределений двух валентных  $p$ -электронов атома кислорода  $\rho_1(\mathbf{r}) \sim \sin^2 \theta \cos^2 \phi$  и  $\rho_2(\mathbf{r}) \sim \sin^2 \theta \sin^2 \phi$ . Два атома водорода располагаются на линиях максимальной концентрации электронных облаков кислорода, так как именно при таком расположении атомов наиболее сильно сливаются облака электронов водорода с облаками валентных электронов кислорода и наиболее сильно сказывается эффект обменного взаимодействия в двух валентных связях.

### § 39. АТОМ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

Если на атом действует внешнее электромагнитное поле, то его энергетическое состояние изменяется—атомные уровни энергии смещаются на некоторую величину  $\Delta E$ , зависящую от напряженности внешнего поля. Появление выделенных направлений в пространстве вдоль векторов поля  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{B}$  приводит к неэквивалентности различных ориентаций полного момента атома  $\mathbf{J}$ , т. е. к расщеплению уровня с заданным моментом импульса на несколько компонент с разными проекциями полного момента  $J_z$ . Изменение уровней атома под действием внешнего магнитного поля называют *эффектом Зеемана*, а под действием внешнего электрического поля—*эффектом Штарка*.

Рассмотрим квантовую теорию эффекта Зеемана для случая однородного магнитного поля. Воспользуемся при этом выражением

$$\mathbf{B} = [\nabla \times \mathbf{A}], \quad \mathbf{A} = \frac{1}{2} [\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}]. \quad (39.1)$$

Оператор Гамильтона для атомного электрона получается из (8.16) подстановкой  $\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A}$  и введением дополнительного слагаемого  $-\hat{\mu}_s \mathbf{B}_0 = -g_s \hat{\mathbf{S}} \mathbf{B}_0$ . После небольших преобразований гамильтониан атома можно записать в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - g_L (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \mathbf{B}_0 + \frac{e^2}{8m_e c^2} \sum_{i=1}^Z [\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}_i]^2, \quad (39.2)$$

где  $\hat{H}_0$ —оператор Гамильтона в отсутствие внешнего поля;  $g_L = -e/2m_e c$ —гиромагнитное отношение для орбитального момента;  $\hat{\mathbf{L}}$ —полный орбитальный момент атомных электронов;  $\hat{\mathbf{S}}$ —полный спиновый момент атомных электронов. Мы использовали здесь известное из экспериментальных данных и релятивистской теории соотношение  $g_s = 2g_L$ .

Гамильтониан (39.2) содержит два дополнительных слагаемых, зависящих от внешнего поля. Линейное слагаемое может быть интерпретировано как энергия взаимодействия «собственного» магнитного момента атома

$$\hat{\mu}_{\text{ат}} = g_L (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) = g_L (\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{S}}) \quad (39.3)$$

с внешним полем, а квадратичное слагаемое — как эффект «индуцированного» магнитного момента, приобретаемого атомом при включении внешнего поля. В случае слабого магнитного поля  $\mathbf{B}$  изменение энергии атома может быть вычислено методом теории возмущения, причем достаточно ограничиться учетом линейного члена.

В первом приближении смещение уровней энергии равно среднему значению энергии возмущения в невозмущенных состояниях с заданными значениями квантовых чисел  $J, L, S, M$ , определяющих соответственно квадрат полного момента атома, квадрат орбитального момента атома, квадрат спинового момента атома и проекцию полного момента атома на направление магнитного поля. Выбрав направление магнитного поля в качестве оси квантования, получим для линейного члена:

$$\Delta E = -g_L (\bar{J}_z + \bar{S}_z) |\mathbf{B}_0|. \quad (39.4)$$

Усреднение в (39.4) производится по состояниям с заданными значениями проекции полного момента, поэтому  $\bar{J}_z = J_z = \hbar M$ . Среднее значение проекции полного спина можно найти, выразив оператор спина через оператор полного момента с помощью соотношения

$$\hat{\mathbf{S}} = A \hat{\mathbf{j}}. \quad (39.5)$$

Величину  $A$  в (39.5) легко получить, умножив равенство (39.5) скалярно на  $\hat{\mathbf{j}}$ :

$$A = \frac{\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{\hat{\mathbf{j}}^2} = \frac{\hat{\mathbf{j}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2}{\hat{\mathbf{j}}^2} = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}. \quad (39.6)$$

При этом мы заменили операторы их собственными значениями аналогично тому, как это сделано в § 22. Подставляя  $\bar{S}_z = AJ_z = A\hbar M$  в (39.4), можно записать смещение уровней в виде:

$$\Delta E = \mu_B g |\mathbf{B}_0| M, \quad M = J, J-1, \dots, -J. \quad (39.7)$$

Здесь величина

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/гаусс} \quad (39.8)$$

представляет собой *магнетон Бора*, а величина

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (39.9)$$

— это так называемый *множитель Ланде*.

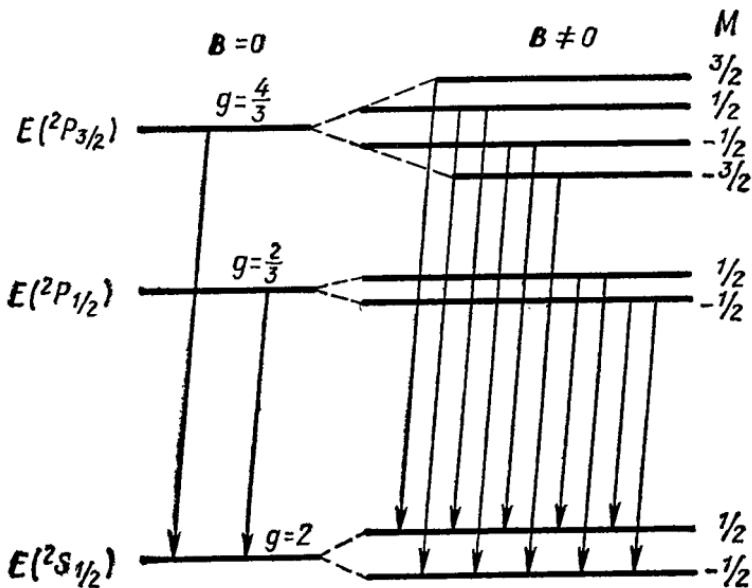


Рис. 51. Расщепление энергетических уровней и линий излучения атома в слабом магнитном поле (аномальный эффект Зеемана).

Согласно формуле (39.7) каждая компонента мультиплета расщепляется на  $(2J + 1)$  эквидистантно расположенных уровней, т. е. внешнее магнитное поле полностью снимает вырождение по проекции полного момента количества движения  $J_z = \hbar M$ . Этому эффекту соответствует расщепление линий излучения, как это показано на рисунке 51 для случая дублета главной серии<sup>1</sup>. В согласии с общими критериями § 23, 24 формула (39.7) справедлива только для такой величины внешнего поля, когда расщепление меньше расстояний между невозмущенными уровнями тонкой структуры. Так, для атома водорода расстояние между компонентами тонкой структуры (см. § 22) равно:

$$E(^2P_{3/2}) - E(^2P_{1/2}) \sim 10^{-17} \text{ эрг},$$

откуда вытекает условие применимости теории возмущения:

$$|B| < 1000 \text{ гаусс}.$$

В сильных полях формула (39.7) уже неприменима—вместо указанной выше картины наблюдается так называемый **эффект Пашена—Бака**. Количественная формула этого явления может быть легко получена для таких полей, когда расщепление от

<sup>1</sup> Расщепление, описываемое формулой (39.7), носит неудачное название **аномального эффекта Зеемана**. Это название возникло до открытия спина, когда «нормальным» эффектом Зеемана считали случай, описываемый формулой (39.7) с  $g = 1$  и предсказываемый классической теорией.

внешнего поля велико по сравнению с интервалами тонкой структуры, но по-прежнему мало по сравнению с расстояниями между различными мультиплетами. В этом случае можно пре-небречь спин-орбитальным взаимодействием и считать, что орбита-льный и спиновый моменты атома взаимодействуют с магнитным полем независимо. Тогда будет справедлива формула, аналогич-ная (39.4), но усреднять энергию возмущения нужно по состояниям с заданными проекциями орбитального и спинового моментов  $L_z = \hbar M_L$  и  $S_z = \hbar M_S$  на направление поля. В результате получаем:

$$\Delta E = \mu_B |\mathbf{B}_0| (M_L + 2M_S),$$

$$M_L = L, L-1, \dots, -L; M_S = S, S-1, \dots, -S. \quad (39.10)$$

Согласно формуле (39.10) каждый мультиплет расщепляется на не-сколько компонентов, число которых равно числу разных зна-чений суммы  $M_L + 2M_S$ . На это расщепление накладывается тонкая структура, обусловленная спин-орбитальным взаимодей-ствием  $\sim LS \sim M_L M_S$ . На рисунке 52 показана схема расщепле-ния в эффекте Пашена—Бака для дублетов, изображенных на рисунке 51 в случае слабого поля (тонкая структура теперь не учитывается). Разрешенные оптические переходы дают 6 линий излучения, которые попарно равны из-за одинакового спинового эффекта в  $S$ - и  $P$ -состояниях. Таким образом, вместо 10 линий излучения в слабом поле (см. рис. 51) будет наблюдаться теперь триплет с величиной расщепления, равной нормальному зеема-новскому расщеплению. Учитывая это, можно интерпретировать эффект Пашена—Бака как превращение аномального эффекта Зеемана в нормальный в сильном магнитном поле.

В случае  $L = S = 0$  рассмотренные выше линейные эффекты отсутствуют, поэтому смещение уровней обусловлено квадратич-

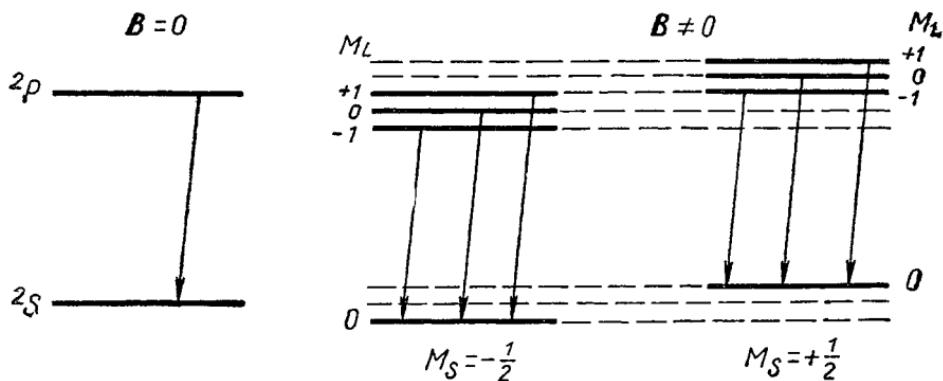


Рис. 52. Расщепление энергетических уровней и линий излучения атома в сильном магнитном поле (эффект Пашена—Бака).

ным членом в гамильтониане (39.2). В первом приближении теории возмущений получаем:

$$\Delta E = \frac{e^2}{8m_e c^2} \sum_{i=1}^Z [\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}_i]^2. \quad (39.11)$$

Усреднение в (39.11) по угловым переменным нетрудно провести в общем виде, если учесть сферическую симметрию волновой функции состояния с нулевыми орбитальным и спиновым моментами атома. Для этого нужно выполнить подстановку:

$$[\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}_i]^2 = |\mathbf{B}_0|^2 r_i^2 \sin^2 \theta = \frac{2}{3} |\mathbf{B}_0|^2 r_i^2.$$

Это приводит к следующей формуле:

$$\Delta E = \frac{e^2}{12m_e c^2} |\mathbf{B}_0|^2 \sum_{i=1}^Z \overline{r_i^2}. \quad (39.12)$$

Производная  $-\partial E / \partial B$  имеет смысл магнитного момента атома, приобретаемого им в магнитном поле, а коэффициент пропорциональности

$$\chi_{\text{ат}} = -\frac{e^2}{6m_e c^2} \sum_{i=1}^Z \overline{r_i^2} \quad (39.13)$$

можно рассматривать как магнитную восприимчивость атома. Отрицательное значение величины (39.13) означает, что атом с  $L=S=0$  диамагнетен.

Линейный по полю эффект отсутствует также в случае  $J=0$ , но  $L=S \neq 0$ . Однако квадратичный эффект второго порядка от собственного магнитного момента (39.3) превышает диамагнитный эффект (39.11) и имеет другой знак. Это значит, что атом в нормальном состоянии при  $J=0$ ,  $L=S \neq 0$  парамагнетен. Линейный по полю эффект может отсутствовать, наконец, еще в одном случае — когда множитель Ланде обращается в нуль при  $J \neq 0$ . Так,  $g=0$  для термов с  $L=2S-1$ ,  $J=S-1$  ( $S > 1$ ).

Смещение уровней энергии под действием внешнего однородного электрического поля определяется дополнительным слагаемым в гамильтониане

$$\Delta \hat{H} = -\mathbf{d} \mathbf{E}_0, \quad (39.14)$$

где  $\mathbf{d}$  — дипольный момент атома. Для слабых полей вычисление может быть проведено методом теории возмущений. Существенное отличие от случая магнитного поля состоит в равенстве нулю среднего значения возмущения (39.14) во всех состояниях с определенной четностью (см. правила отбора в § 26). Из-за этого линейный по электрическому полю эффект первого порядка теории возмущения отсутствует для любого атома в нормальном состоянии. В возбужденных состояниях линейный

эффект может присутствовать, если имеется вырождение уровня энергии по четности. Тогда нужно использовать методику § 24, в результате чего правильные волновые функции нулевого приближения могут оказаться равными сумме состояний с разной четностью. В таком случае средний дипольный момент отличен от нуля, что дает смещение уровней, равное среднему значению возмущения (39.14). Например, возбужденные состояния атома водорода вырождены по квантовому числу  $l$ , а значит, и по четности, если не учитывать тонкую структуру. По этой причине для атома водорода наблюдается линейный эффект Штарка в полях с напряженностью  $|E| > 1000 \text{ в/см}$ , когда смещение уровней превышает интервалы тонкой структуры. Квадратичный эффект для уровня с заданным значением  $J$  можно записать в виде:

$$\Delta E = (\alpha + \beta M^2) |E_0|^2, \quad (39.15)$$

$$M = J, J-1, \dots, -J,$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — некоторые постоянные, выражющиеся через недиагональные матричные элементы возмущения (39.14). В отличие от магнитного поля электрическое поле снимает вырождение по проекциям момента количества движения  $M$  не полностью: остается вырождение по знаку проекции. Из-за этого уровень с  $J = \frac{1}{2}$  остается нерасщепленным, так как в этом случае возможны лишь два отличающиеся знаком значения  $M = \pm \frac{1}{2}$ .

Под влиянием внешнего электрического поля происходит еще одно важное изменение состояния атома. На потенциальную энергию электрона внутри атома накладывается поле  $eE|E|$ , неограниченно убывающее при  $z \rightarrow -\infty$  (ось  $z$  направлена по вектору напряженности поля). Из-за этого область больших отрицательных значений координаты  $z$  становится классически доступной для атомного электрона наряду с областью внутри атома. Две указанные области разделены потенциальным барьером, как это показано качественно на рисунке 53. Ширина барьера и его высота уменьшаются с увеличением напряженности поля. Появляется возможность прохождения атомного электрона через барьер и его выход за пределы атома, т. е. возможность спонтанной ионизации атома. Для достаточно сильных полей или высоких энергетических состояний атомного электрона (большие возбуждения атома) вероятность ионизации приближается к единице. Стро-

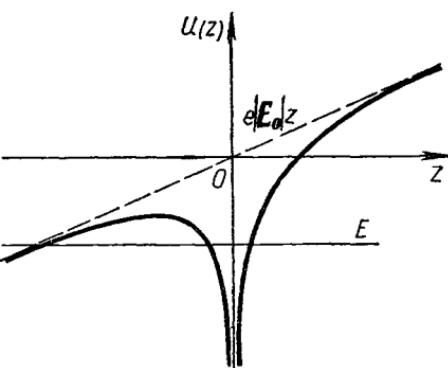


Рис. 53. Потенциальная энергия атомного электрона при наличии внешнего электрического поля  $U_{\text{внеш}}(z) = -e|E_0|z$ .

го говоря, при наличии внешнего поля движение атомных электронов становится инфинитным, поэтому энергетический спектр атома из дискретного превращается в непрерывный. В слабых полях имеет смысл сохранить понятие уровня, если дополнительно учесть наличие у него некоторой ширины, как это делается при рассмотрении радиационных переходов (см. § 26).

## Задачи к главе 7

7.1. Получить общее выражение дифференциального сечения рассеяния неполяризованных тождественных частиц со спином  $s=1/2$  через амплитуду рассеяния  $f(\theta)$ , вычисленную без учета тождественности частиц.

Решение. Рассеяние происходит равновероятно в любом состоянии с полным спином  $S$  и проекцией  $S_z$ . В синглетном состоянии ( $S=0$ ) координатная часть волновой функции должна быть симметричной относительно перестановки частиц, что соответствует амплитуде рассеяния

$$f_{S=0}(\theta) = f(\theta) + f(\pi - \theta).$$

В триплетном состоянии ( $S=1$ ) амплитуда рассеяния антисимметрична и не зависит от  $S_z$ :

$$f_{S=1}(\theta) = f(\theta) - f(\pi - \theta).$$

Усредняя по различным спиновым состояниям, получаем:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 + \frac{3}{4} |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2.$$

7.2. Определить приближенно энергию основного состояния атома гелия, аппроксимируя волновую функцию в виде произведения двух водородоподобных функций с некоторым эффективным зарядом ядра  $Z_{\text{эфф}}$ . Величину  $Z_{\text{эфф}}$  подобрать из условия максимальной близости среднего значения энергии  $\bar{E}$  к истинному значению  $E_0$ .

Решение. Записав волновую функцию  $\Psi(1, 2) = \Psi_0(1)\Psi_0(2)$  в виде (35.7) с дополнительной заменой  $Z \rightarrow Z_{\text{эфф}}$ , вычислим среднее значение энергии:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int \Psi^*(1, 2) \hat{H} \Psi(1, 2) dV_1 dV_2 = \\ &= \int \Psi^*(1, 2) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Psi(1, 2) dV_1 dV_2. \end{aligned}$$

Интегралы от членов  $\sim \Delta_1$  и  $\Delta_2$  можно свести к интегралам от  $\frac{1}{r_1}$  и  $\frac{1}{r_2}$ , принимая во внимание одночастичные уравнения Шредингера:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Z_{\text{эфф}} e^2}{r_i} \right) \Psi_0(i) = -Z_{\text{эфф}}^2 E_R \Psi_0(i); \quad i = 1, 2.$$

Интеграл от члена  $\sim e^2/r_{12}$  задается формулами (35.9) — (35.11) после замены  $Z \rightarrow Z_{\text{эфф}}$ . В результате получаем следующее выражение для  $\bar{E}$  как функции от  $Z_{\text{эфф}}$ :

$$\bar{E} = 2 \left( Z_{\text{эфф}}^2 - 2ZZ_{\text{эфф}} + \frac{5}{8} Z_{\text{эфф}} \right) E_R.$$

Усреднение гамильтониана по любому состоянию, не совпадающему с истинным основным состоянием, приводит к значению  $\bar{E} > E_0$  (см. задачу 2.5). Значит, наиболее близкое к  $E_0$  значение  $\bar{E}$  находится из условия минимальности среднего значения энергии как функции  $Z_{\text{эфф}}$ . Минимальное значение

$$\bar{E}_{\text{мин}} = -2 \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 E_R = -5,7 E_R \approx E_0$$

осуществляется при  $Z_{\text{эфф}} = Z - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}$ . Оно отличается всего на 3% от экспериментального значения энергии (35.13). Заметим, что функция

$$\Psi(1, 2) = \frac{Z_{\text{эфф}}^3}{\pi r_B^3} e^{-Z_{\text{эфф}}(r_1 + r_2)/r_B},$$

в которой  $Z_{\text{эфф}} = \frac{27}{16}$ , является наилучшим приближением из всех функций, учитывающих эффект самосогласованного поля и зависящих только от суммы  $(r_1 + r_2)$ .

**7.3. Вычислить магнитную восприимчивость  $\chi$  грамм-атома парагелия, используя волновую функцию из задачи 7.2.**

**Решение.** Магнитная восприимчивость грамм-атома получается умножением величины (39.13) на число Авогадро  $N_A$ :

$$\chi = -\frac{e^2 N_A}{6m_e c^2} (\bar{r}_1^2 + \bar{r}_2^2) = -\frac{e^2 N_A}{3m_e c^2} \bar{r}_1^2.$$

Среднее значение  $\bar{r}^2$  для водорода вычислено в задаче 2.6. Чтобы получить аналогичное значение для гелия, нужно лишь сделать замену  $r_B \rightarrow r_B/Z_{\text{эфф}}$ :

$$\chi = -\frac{e^2 N_A}{m_e c^2} \left( \frac{r_B}{Z_{\text{эфф}}} \right)^2 = -1,67 \cdot 10^{-6}.$$

Этот результат хорошо согласуется с экспериментальным значением магнитной восприимчивости  $\chi^{(\text{эксп})} = -1,90 \cdot 10^{-6}$ .

**7.4. Указать нормальный терм атома с электронной конфигурацией  $(nd)^2$  в незаполненной оболочке.**

**Решение.** По правилу Хунда нормальный терм имеет максимальное значение спина, т. е. является в данном случае трип-

летом. Кроме того, полный орбитальный момент  $L$  должен иметь максимальное возможное значение. По правилу сложения моментов два  $d$ -электрона могут находиться в состояниях с  $L = 4, 3, 2, 1, 0$ . При  $L = 4$  координатная функция симметрична, поэтому она запрещена принципом Паули для триплетных состояний (симметричная спиновая функция). Максимальное возможное значение  $L$ , совместимое с принципом Паули, равно 3. Оболочка с двумя  $d$ -электронами заполнена менее чем наполовину, поэтому для полного момента имеем:  $J = L - S = 2$ . Значит, нормальным термом атома является  $^3F_2$ . Рассмотренный случай имеет место, например, у титана, циркония, гафния ( $Z = 22, 40, 72$ ).

**7.5. Определить закон взаимодействия двух атомов  $U(R)$  на больших расстояниях  $R$ , когда атомы находятся в нормальных состояниях с  $L = 0$  (ван-дер-ваальсово притяжение).**

**Решение.** Энергия взаимодействия атомов может быть получена как поправка к полной энергии двух изолированных атомов  $E^{(0)}$  методом теории возмущений. На больших расстояниях оператор взаимодействия принимает вид:

$$\hat{V} = -\frac{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2}{R^3} + \frac{3(\mathbf{d}_1 \mathbf{R})(\mathbf{d}_2 \mathbf{R})}{R^6},$$

где  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$ —дипольные моменты атомов. В первом порядке теории возмущений изменение энергии<sup>1</sup>  $E^{(1)} = \bar{V} = 0$  из-за исчезновения средних значений  $\bar{\mathbf{d}}_1 = \bar{\mathbf{d}}_2 = 0$ . Согласно формуле (23.16) поправка второго порядка  $\bar{E}^{(2)}$  к основному состоянию отрицательна и квадратична по недиагональным матричным элементам возмущения  $\hat{V}$ . Отсюда получаем:

$$U(R) = E^{(2)} = -\frac{\alpha}{R^6} \text{ при } R \rightarrow \infty,$$

где  $\alpha$ —некоторая положительная константа. Указанной энергии взаимодействия соответствуют силы притяжения Ван-дер-Ваальса

$$F = -\frac{\partial U}{\partial R} = \frac{6\alpha}{R^7}.$$

**7.6. Определить энергию диссоциации молекулы дейтерия  $D_2$  по энергии диссоциации и энергии нулевых колебаний молекулы  $H_2$  (см. 37.16).**

**Решение.** Электронная энергия обоих молекул одинакова, поэтому различие имеется только в энергии нулевых колебаний из-за разных приведенных масс в соответствии с формулами

<sup>1</sup> При таком способе вычисления мы не учитываем обменных эффектов и энергию валентной связи (ср. § 37), которые экспоненциально малы на больших расстояниях и не могут быть записаны в виде разложения по степеням  $\frac{1}{R}$ .

(37.14), (37.15). Ядра молекулы  $D_2$  в два раза тяжелее ядер молекулы водорода, откуда для энергии диссоциации получаем:

$$D = (4,73 - 0,27/\sqrt{2}) \text{ эв} = 4,54 \text{ эв.}$$

7.7. В результате перехода  $3^2P \rightarrow 3^2S$  у атома натрия излучается дублет с длинами волн  $\lambda = 5896$  и  $5890\text{\AA}$ . Используя формулу аномального эффекта Зеемана (39.7), вычислить величину магнитного поля, при котором нижняя компонента расщепленного уровня  $^2P_{3/2}$  сливается с верхней компонентой расщепленного уровня  $^2P_{1/2}$ .

Ответ:

$$B = \frac{6\pi\hbar c \Delta\lambda}{7\mu_B \lambda^2} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ Гс.}$$

Здесь  $\Delta\lambda = 6\text{\AA}$  — величина расщепления дублета.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Давыдов. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
3. Г. Бете, Квантовая механика. М., «Мир», 1965.
4. Г. Бете. Э. Солпитер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М., Физматгиз, 1960.
5. В. Н. Кондратьев. Структура атомов и молекул. М., Физматгиз, 1959.
6. П. Гомбаш. Проблема многих частиц в квантовой механике. М., ИЛ, 1952.

## А. ДЕЛЬТА-ФУНКЦИЯ

В современной теоретической физике широко используется **δ-функция (дельта-функция)**, которая была введена П. Дираком в 1926 г. Ее можно определить с помощью равенств:

$$1. \delta(x) = \begin{cases} 0 & \text{для } x \neq 0, \\ \infty & \text{для } x = 0. \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

$$2. \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0),$$

где  $f(x)$  — произвольная функция, непрерывная в точке  $x=0$ . Из равенств (A.1) вытекают следующие свойства δ-функции:

$$\delta(x) = \delta(-x), \quad (\text{A.2})$$

$$\delta(f(x)) = \sum_n \frac{\delta(x - x_n)}{|f'(x)|}. \quad (\text{A.3})$$

Здесь  $x_n$  — простые корни уравнения  $f(x) = 0$ . Если  $f(x) = ax$  ( $a$  — произвольная константа), то

$$\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|}. \quad (\text{A.4})$$

Дельта-функция принадлежит к классу *обобщенных функций*, которые можно рассматривать как предельный случай некоторых непрерывных функций, зависящих от вспомогательного параметра. Простейший пример предельного перехода можно получить с помощью функции

$$\delta(x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{\alpha^2 + x^2}. \quad (\text{A.5})$$

При  $\alpha \rightarrow 0$  график функции (A.5) сжимается возле точки  $x=0$  и становится похожим на бесконечно узкий выброс с бесконечно большим максимумом (рис. 54). Площадь под графиком, совпадающая с интегралом от функции (A.5), равна единице при любых  $\alpha$ , что обеспечивает выполнение условий (A.1) в пределе при  $\alpha \rightarrow 0$ :

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \delta(x, \alpha). \quad (\text{A.6})$$

Аналогичным примером является соотношение

$$\delta(x) = \lim_{A \rightarrow \infty} \delta(x, A) = \lim_{A \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 Ax}{\pi A x^2}. \quad (\text{A.7})$$

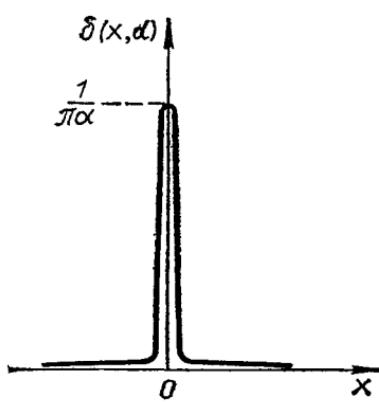


Рис. 54.

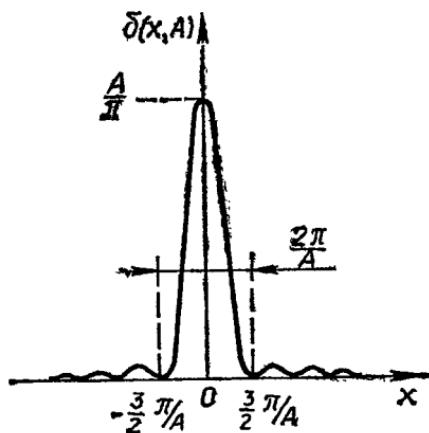


Рис. 55.

При  $A \rightarrow \infty$  график функции  $\delta(x, A)$  сжимается около точки  $x = 0$ , причем главный максимум становится все более высоким и узким (рис. 55). С помощью функции  $\delta(x, \alpha)$  или  $\delta(x, A)$  удобно проводить все вычисления, используя методы математического анализа. Затем предельным переходом при  $\alpha \rightarrow 0$  или  $A \rightarrow \infty$  мы получим такой же результат, какой дает вычисление с использованием  $\delta$ -функции.

Дельта-функция может быть введена также с помощью несобственного интеграла

$$\lim_{K \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-K}^K e^{ikx} dk = \delta(x). \quad (\text{A.8})$$

Вспомогательной гладкой функцией в этом случае является осциллирующая функция

$$\delta(x, K) = \frac{1}{2\pi} \int_{-K}^K e^{ikx} dk = \frac{\sin Kx}{\pi x}, \quad (\text{A.9})$$

график которой показан на рисунке 56. При  $K \rightarrow \infty$  главный максимум в точке  $x = 0$  беспрепятственно возрастает, а побочными максимумами можно пренебречь. Записав кратко соотношение (A.8) в виде

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = \delta(x), \quad (\text{A.10})$$

получим удобное представление  $\delta$ -функции как интеграла Фурье. При этом нужно считать, что фурье-компоненты  $\delta$ -функции являются постоянной величиной, не зависящей от волнового числа  $k$ .

Обратим внимание на то, что  $\delta$ -функцию можно интерпретировать как обобщение символа Кронекера (единичной матрицы)

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 0 & \text{для } i \neq k, \\ 1 & \text{для } i = k \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

на случай непрерывных индексов  $i, k$ , если записать ее в виде

$$\delta(x_i - x_k) = \begin{cases} 0 & \text{для } x_i \neq x_k, \\ \infty & \text{для } x_i = x_k. \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

Два разных значения непрерывной переменной  $x$  ( $i$ -е и  $k$ -е значения) играют роль индексов в (A.12). Второе соотношение в (A.1) можно в более общем виде записать так:

$$\int \delta(x_i - x_k) f(x_k) dx_k = f(x_i). \quad (\text{A.13})$$

Это соотношение является аналогом следующего свойства символа Кронекера:

$$\sum_k \delta_{ik} f_k = f_i. \quad (\text{A.14})$$

Учитывая эту аналогию, можно записать соотношения (A.11) — (A.14) единым образом:

$$\begin{aligned} 1. \quad \delta(i, k) &= \begin{cases} \delta_{ik} & \text{для дискретных } i, k, \\ \delta(x_i - x_k) & \text{для непрерывных } i, k. \end{cases} \quad (\text{A.15}) \\ 2. \quad \sum_k \delta(i, k) f(k) &= f(i). \end{aligned}$$

Для случая непрерывных аргументов у функции  $\delta(i, k)$  и  $f(k)$  суммирование в (A.15) нужно понимать как интегрирование. Интегрирование по непрерывному аргументу у произведения двух функций можно интерпретировать как обобщение операции свертывания матричного (тензорного) индекса у двух матриц (тензоров), а  $\delta$ -функцию (A.12) — как обобщение единичной матрицы (тензора) на случай непрерывных индексов  $i, k$ .

Дельта-функция тесно связана с *единичной ступенчатой функцией*

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{для } x < 0 \\ 1 & \text{для } x > 0, \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

введенной О. Хевисайдом при разработке операционного (символического) метода вычисления электромагнитных колебаний в проводниках.

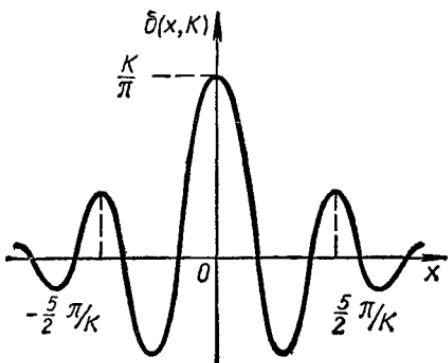


Рис. 56.

Дельта-функция является производной от единичной функции:

$$\delta(x) = \frac{d}{dx} \Theta(x). \quad (\text{A.17})$$

В этом легко убедиться, рассмотрев интеграл от  $\delta$ -функции в зависимости от верхнего предела

$$\int_{-\infty}^x \delta(y) dy = \Theta(x). \quad (\text{A.18})$$

Можно определить также производную  $n$ -го порядка ( $n = 2, 3, \dots$ ) от единичной ступенчатой функции. Она будет совпадать с производной  $(n-1)$ -го порядка от  $\delta$ -функции:

$$\frac{d^n}{dx^n} \Theta(x) = \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} \delta(x). \quad (\text{A.19})$$

Основное свойство производных от  $\delta$ -функции содержится в равенстве:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \left[ \frac{d^n}{dx^n} \delta(x) \right] dx = (-1)^n \left[ \frac{d^n}{dx^n} f(x) \right] \Big|_{x=0} \quad (\text{A.20})$$

Первую производную от  $\delta$ -функции можно представить как предел производной от гладкой функции (A.5), график которой показан на рисунке 57. При  $\alpha \rightarrow 0$  область крутого перехода от максимума к минимуму сжимается возле точки  $x=0$ . Если вообразить, что  $\delta$ -функция описывает распределение точечного электрического заряда вдоль оси  $x$ , то производная  $\frac{d}{dx} \delta(x)$  должна описывать электрический диполь бесконечно малого размера.

Многомерная  $\delta$ -функция в пространстве нескольких переменных  $x, y, \dots$  может быть определена как произведение одномерных  $\delta$ -функций

$$\delta(x) \delta(y) \dots$$

В трехмерном случае  $\delta$ -функцию записывают в виде

$$\delta(\mathbf{r}) \equiv \delta^3(\mathbf{r}) \equiv \delta(x) \delta(y) \delta(z). \quad (\text{A.21})$$

Интегральное представление для функции (A.21) имеет вид трехмерного фурье-преобразования

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3k. \quad (\text{A.22})$$

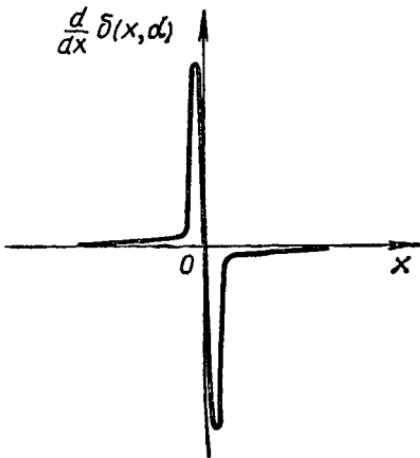


Рис. 57.

## Б. ФУНКЦИЯ ГРИНА

Рассмотрим общий метод решения дифференциальных уравнений типа

$$\hat{L} \Psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}), \quad (\text{Б.1})$$

где

$$\hat{L} = a_0 + a_1 \frac{\partial}{\partial x} + a_2 \frac{\partial}{\partial y} + a_3 \frac{\partial}{\partial z} + a_{11} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots \quad (\text{Б.2})$$

— некоторый линейный дифференциальный оператор, а  $f(\mathbf{r})$  — известная функция.

Решение уравнения (Б.1) имеет вид:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) + \hat{L}^{-1} f(\mathbf{r}). \quad (\text{Б.3})$$

Здесь  $\Phi(\mathbf{r})$  — общее решение однородного уравнения

$$\hat{L} \Phi(\mathbf{r}) = 0, \quad (\text{Б.4})$$

а дополнительное слагаемое — частное решение неоднородного уравнения, записанное символически с помощью обратного оператора  $\hat{L}^{-1}$ . Сделав подстановку

$$f(\mathbf{r}) = \int f(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV'$$

и учитя, что оператор  $\hat{L}^{-1}$  действует только на переменные  $\mathbf{r}$ , получим вместо (Б.3):

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') dV', \quad (\text{Б.5})$$

где

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \hat{L}^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{Б.6})$$

Функцию (Б.6) называют *функцией Грина* рассматриваемого дифференциального уравнения. Она удовлетворяет уравнению

$$\hat{L} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{Б.7})$$

которое получается умножением (Б.6) на оператор  $\hat{L}$ .

Найдем удобное интегральное представление для функции Грина. Для этого подставим в (Б.6) и (Б.7) выражение (А.22) и учтем, что действие оператора  $\hat{L}^{-1}$  на показательную функцию можно записать следующим образом:

$$\hat{L}^{-1} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{a_0 + ia_1 k_x + ia_2 k_y + ia_3 k_z + a_{11} (ik_x)^2 + \dots}.$$

Отсюда получаем:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d^3 k}{a_0 + ia_1 k_x + ia_2 k_y + ia_3 k_z + \dots}. \quad (\text{Б.8})$$

Знаменатель в подынтегральном выражении может в некоторых точках равняться нулю. Поэтому для однозначного вычисления интеграла необходимо задать правило интегрирования около таких особых точек. Эти правила интегрирования однозначно вытекают из граничных условий для исходного дифференциального уравнения, что будет показано ниже на конкретном примере.

Интегральное представление (Б.8) является частным случаем следующего разложения функции Грина по любой полной ортонормированной системе собственных функций оператора  $\hat{L}$ :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_n \frac{\Psi_n(\mathbf{r}) \Psi_n^*(\mathbf{r}')}{L_n}. \quad (\text{Б.9})$$

Учитывая свойства собственных функций (13.5) и (13.7)

$$\begin{aligned} \hat{L} \Psi_n(\mathbf{r}) &= L_n \Psi_n(\mathbf{r}), \\ \sum_n \Psi_n(\mathbf{r}) \Psi_n^*(\mathbf{r}') &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned}$$

и действуя на правую и левую части оператором  $\hat{L}$ , легко проверить справедливость равенства (Б.9).

Выполним интегрирование в формуле (Б.8) для частного случая оператора

$$\hat{L} = k_0^2 + \Delta. \quad (\text{Б.10})$$

После интегрирования по направлениям вектора  $\mathbf{k}$  приходим к выражению:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{-i}{4\pi^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{k_0^2 - k^2} k dk. \quad (\text{Б.11})$$

Правила интегрирования около особых точек  $k = \pm k_0$  мы зададим путем небольшого смещения точки  $k_0$  в верхнюю комплексную полуплоскость, т. е. путем замены  $k_0$  на  $k_0 + i\varepsilon$ , где  $\varepsilon > 0$ . Как будет видно ниже, получаемое решение описывает расходящиеся сферические волны. После этого легко вычислить интеграл в формуле (Б.11) методом теории вычетов. Дополнив интегрирование по действительной оси интегрированием по дуге бесконечно большого радиуса, мы приходим к замкнутому контуру  $C$  интегрирования на комплексной плоскости (рис. 58). Согласно теории вычетов имеем:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{(k_0 + i\varepsilon)^2 - k^2} k dk &= \oint_C \frac{e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{(k_0 + i\varepsilon)^2 - k^2} k dk = 2\pi i \operatorname{Res}_{k=k_0+i\varepsilon} \frac{e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{k_0^2 - k^2} k = \\ &= 2\pi i \lim_{k \rightarrow k_0} \frac{(k - k_0) e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{k_0^2 - k^2} k = -i\pi e^{ik_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned}$$

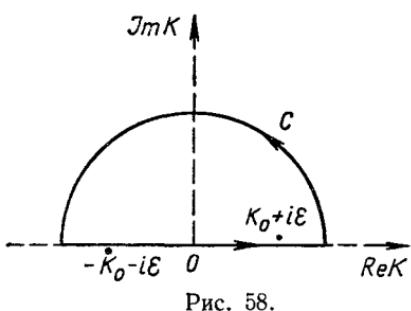


Рис. 58.

функция  $f$  играет роль плотности источника расходящихся волн. Если бы мы сместили точку  $k_0$  в нижнюю комплексную полу-плоскость, т. е. заменили  $k_0$  на  $k_0 - i\epsilon$ , то получили бы другую функцию Грина:

$$G(r, r') = -\frac{e^{-ik_0 |r-r'|}}{4\pi |r-r'|}. \quad (\text{Б.13})$$

В этом случае решением неоднородного уравнения (Б.1) была бы суперпозиция сходящихся волн.

Частным случаем оператора (Б.10) является оператор Лапласа ( $k_0 \rightarrow 0$ ), для которого

$$G(r, r') = -\frac{1}{4\pi |r-r'|}. \quad (\text{Б.14})$$

Подстановка (Б.14) в (Б.5) приводит к хорошо известному решению в виде суперпозиции кулоновых потенциалов от непрерывно распределенного источника.

## В. СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

Вычислим собственные значения квадрата момента количества движения  $\mathbf{J}^2$  и его проекции  $J_z$ , исходя из перестановочных соотношений

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y]_- = i\hbar \hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z]_- = i\hbar \hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x]_- = i\hbar \hat{J}_y. \quad (\text{Б.1})$$

Обозначим через  $|m\rangle$  общий собственный вектор операторов  $\hat{\mathbf{J}}^2$  и  $\hat{J}_z$ , где  $m$  — собственное значение оператора  $\hat{J}_z$  в единицах  $\hbar$ :

$$\hat{J}_z |m\rangle = \hbar m |m\rangle. \quad (\text{Б.2})$$

Заметим прежде всего, что число  $m$  ограничено сверху и снизу. Это следует из того факта, что разность

$$\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_z^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2$$

Окончательно получаем следующее явное выражение для функции Грина:

$$G(r, r') = -\frac{e^{ik_0 |r-r'|}}{4\pi |r-r'|}. \quad (\text{Б.12})$$

Полученная функция Грина приводит к решению в виде суперпозиции сферических волн, расходящихся от каждой точки пространства, где  $f(r') \neq 0$ . При этом

функция  $f$  играет роль плотности источника расходящихся волн. Если бы мы сместили точку  $k_0$  в нижнюю комплексную полу-плоскость, т. е. заменили  $k_0$  на  $k_0 - i\epsilon$ , то получили бы другую функцию Грина:

$$G(r, r') = -\frac{e^{-ik_0 |r-r'|}}{4\pi |r-r'|}. \quad (\text{Б.13})$$

В этом случае решением неоднородного уравнения (Б.1) была бы суперпозиция сходящихся волн.

Частным случаем оператора (Б.10) является оператор Лапласа ( $k_0 \rightarrow 0$ ), для которого

$$G(r, r') = -\frac{1}{4\pi |r-r'|}. \quad (\text{Б.14})$$

Подстановка (Б.14) в (Б.5) приводит к хорошо известному решению в виде суперпозиции кулоновых потенциалов от непрерывно распределенного источника.

## В. СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

Вычислим собственные значения квадрата момента количества движения  $\mathbf{J}^2$  и его проекции  $J_z$ , исходя из перестановочных соотношений

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y]_- = i\hbar \hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z]_- = i\hbar \hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x]_- = i\hbar \hat{J}_y. \quad (\text{Б.1})$$

Обозначим через  $|m\rangle$  общий собственный вектор операторов  $\hat{\mathbf{J}}^2$  и  $\hat{J}_z$ , где  $m$  — собственное значение оператора  $\hat{J}_z$  в единицах  $\hbar$ :

$$\hat{J}_z |m\rangle = \hbar m |m\rangle. \quad (\text{Б.2})$$

Заметим прежде всего, что число  $m$  ограничено сверху и снизу. Это следует из того факта, что разность

$$\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_z^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2$$

является оператором положительной величины и для соответствующего собственного значения можно записать соотношение:

$$\mathbf{J}^2 - J_z^2 \geq 0.$$

Отсюда

$$-\sqrt{\mathbf{J}^2} \leq J_z \leq \sqrt{\mathbf{J}^2}. \quad (\text{B.3})$$

Введем операторы

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y, \quad \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \quad (\text{B.4})$$

и рассмотрим их действие на вектор  $|m\rangle$ . Из соотношений (B.1) можно получить коммутатор

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm]_- = \pm \hbar \hat{J}_\pm \quad (\text{B.5})$$

и равенство

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z. \quad (\text{B.6})$$

Действуя коммутатором (B.5) на вектор  $|m\rangle$  и учитывая (B.2), получим:

$$\hat{J}_z \hat{J}_\pm |m\rangle = \hbar(m \pm 1) \hat{J}_\pm |m\rangle. \quad (\text{B.7})$$

Это означает, что вектор  $\hat{J}_\pm |m\rangle$  с точностью до нормировочной постоянной совпадает с собственным вектором оператора  $\hat{J}_z$ , которому соответствует собственное значение  $J_z = \hbar(m \pm 1)$ . Следовательно, значения  $m$  образуют последовательность чисел, отличающихся на единицу. Обозначив через  $j$  максимальное значение числа  $m$ , получим:

$$m = j, j-1, \dots \geq -\sqrt{\mathbf{J}^2}/\hbar. \quad (\text{B.8})$$

Оператор  $\hat{J}_+$  (или  $\hat{J}_-$ ) преобразует собственный вектор  $|m\rangle$  в собственный вектор с более высоким (или более низким) значением числа  $m$ :

$$\hat{J}_+ |m\rangle = |m+1\rangle \alpha, \quad (\text{B.9})$$

$$\hat{J}_- |m\rangle = |m-1\rangle \beta. \quad (\text{B.10})$$

Коэффициенты  $\alpha, \beta$  имеют смысл матричных элементов:

$$\langle m+1 | \hat{J}_+ | m \rangle = \alpha, \quad (\text{B.11})$$

$$\langle m-1 | \hat{J}_- | m \rangle = \beta, \quad (\text{B.12})$$

причем матричные элементы другого вида от операторов  $\hat{J}_+$ ,  $\hat{J}_-$  равны нулю.

При  $j = m$  равенство (B.9) имеет вид:

$$\hat{J}_+ |j\rangle = 0, \quad (B.13)$$

так как по определению не существует состояний с  $m = j + 1$ . Действуя на (B.13) оператором  $\hat{J}_-$  и учитывая (B.6), получим:

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ |j\rangle = (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z) |j\rangle = 0. \quad (B.14)$$

Отсюда после подстановки  $\hat{J}_z^2 \rightarrow \hbar^2 j^2$ ,  $\hat{J}_z \rightarrow \hbar j$  приходим к равенству

$$\hat{J}^2 |j\rangle = \hbar^2 j (j + 1) |j\rangle. \quad (B.15)$$

Значит, собственные значения оператора квадрата момента равны:

$$\hat{J}^2 = \hbar^2 j (j + 1). \quad (B.16)$$

Этот же результат можно получить из равенства (B.10), если обозначить через  $-j$  минимальное значение числа  $m$  и рассмотреть равенство при  $m = -j$ .

Итак, собственные значения проекции  $J_z$  в единицах  $\hbar$  равны:

$$m = j, j - 1, \dots, -j. \quad (B.17)$$

Поскольку разность  $2j$  между наибольшим и наименьшим значениями должна быть целым числом, квантовое число  $j$  может принимать только целые или полуцелые значения.

Найдем теперь общее выражение для матричных элементов  $\langle m' | \hat{J}_x | m \rangle$  и  $\langle m' | \hat{J}_y | m \rangle$ . Для этого вычислим диагональный матричный элемент равенства (B.6), учитывая соотношение

$$\langle m | \hat{J}_- | m + 1 \rangle = \langle m + 1 | \hat{J}_+ | m \rangle^*, \quad (B.18)$$

которое является следствием самосопряженности операторов  $\hat{J}_x$ ,  $\hat{J}_y$  и определения (B.4):

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{J}_- | m + 1 \rangle \langle m + 1 | \hat{J}_+ | m \rangle &= |\langle m + 1 | \hat{J}_+ | m \rangle|^2 = \\ &= \hbar^2 [j(j + 1) - m^2 - m] = \hbar^2 (j + m + 1)(j - m). \end{aligned} \quad (B.19)$$

Отсюда следует (с точностью до произвольного множителя  $e^{i\delta}$ ):

$$\langle m+1 | \hat{J}_+ | m \rangle = \langle m | \hat{J}_- | m+1 \rangle = \hbar \sqrt{(j+m+1)(j-m)}. \quad (\text{B.20})$$

Выбирая значение фазы  $\delta = 0$  у матричного элемента (B.11), получаем из (B.4) и (B.20):

$$\langle m+1 | \hat{J}_x | m \rangle = \langle m | \hat{J}_x | m+1 \rangle = \frac{\hbar}{2} \sqrt{(j+m+1)(j-m)}, \quad (\text{B.21})$$

$$\langle m+1 | \hat{J}_y | m \rangle = -\langle m | \hat{J}_y | m+1 \rangle = -i \frac{\hbar}{2} \sqrt{(j+m+1)(j-m)}. \quad (\text{B.22})$$

В частном случае при  $j = \frac{1}{2}$  соотношения (B.21), (B.22) приводят к полученным в § 9 спиновым матрицам (9.11).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	4
<b>Глава 1. Основные понятия квантовой механики</b>	
§ 1. Способ описания микропроцессов . . . . .	7
§ 2. Свободно движущиеся частицы . . . . .	11
§ 3. Формализм спиновых переменных . . . . .	13
§ 4. Принцип суперпозиции и закон композиции амплитуд . . . . .	19
§ 5. Суперпозиция спиновых состояний атома . . . . .	22
§ 6. Квантовомеханические векторы состояния . . . . .	28
<b>Глава 2. Общие соотношения и уравнения квантовой механики</b>	
§ 7. Уравнения квантовой механики . . . . .	35
§ 8. Операторы важнейших физических величин в координатном представлении . . . . .	40
§ 9. Оператор спинового момента . . . . .	45
§ 10. Сложение моментов импульса . . . . .	48
§ 11. Зависимость состояний от времени . . . . .	52
§ 12. Соотношение неопределенностей . . . . .	57
<b>Глава 3. Простейшие случаи движения</b>	
§ 13. Свободное движение частицы в ограниченном объеме . . . . .	67
§ 14. Движение в прямоугольной потенциальной яме . . . . .	71
§ 15. Линейный осциллятор . . . . .	74
§ 16. Пространственный ротор . . . . .	78
§ 17. Прохождение частицы через потенциальный барьер (туннельный эффект) . . . . .	82
<b>Глава 4. Связанное состояние двух частиц</b>	
§ 18. Разделение переменных в уравнении Шредингера для двух частиц . . . . .	87
§ 19. Общие свойства радиальной функции связанного состояния . . . . .	90
§ 20. Атом водорода . . . . .	94
§ 21. Пространственная структура атома водорода . . . . .	97
§ 22. Спиновые эффекты в атоме водорода . . . . .	100
<b>Глава 5. Приближенные методы решения задач квантовой механики</b>	
§ 23. Стационарная теория возмущений для невырожденного уровня энергии . . . . .	108
§ 24. Случай вырожденного уровня энергии . . . . .	111
§ 25. Нестационарная теория возмущений . . . . .	113
§ 26. Спонтанное излучение атомов . . . . .	116
§ 27. Квазиклассическое приближение . . . . .	122

## Г л а в а 6. Теория рассеяния

§ 28. Постановка задачи о столкновении частиц . . . . .	131
§ 29. Борновское приближение для амплитуды рассеяния . . . . .	135
§ 30. Метод парциальных волн . . . . .	137
§ 31. Некоторые особые случаи рассеяния . . . . .	140
§ 32. Рассеяние на прямоугольном потенциале при малых энергиях . . . . .	143
§ 33. Рассеяние при больших энергиях . . . . .	146

## Г л а в а 7. Многоэлектронные атомы и молекулы

§ 34. Эффект тождественности частиц . . . . .	154
§ 35. Атом гелия . . . . .	158
§ 36. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева . . . . .	165
§ 37. Молекула водорода . . . . .	176
§ 38. Валентность атомов . . . . .	182
§ 39. Атом во внешнем поле . . . . .	186

## Приложение

А. Дельта-функция . . . . .	196
Б. Функция Грина . . . . .	200
В. Собственные значения момента количества движения . . . . .	202

## **Анатолий Федорович Грашин** **КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА**

•  
Редактор *Г. Р. Лисенкер*  
Художник *Б. М. Рябышев*  
Художественный редактор *Т. А. Алябьева*  
Технический редактор *Е. Н. Зелянина*  
Корректоры *Н. И. Котельникова,*  
*Т. Н. Смирнова*

Сдано в набор 28/1 1974 г. Подписано к пе-  
чати 23/V 1974 г. 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типогр.  
№ 2. Печ. л. 13,0+вкл. 0,125. Уч.-изд. л.  
11,56+вкл. 0,11. Тираж 36 тыс. экз. А05051.

Издательство «Просвещение» Государст-  
венного комитета Совета Министров РСФСР  
по делам издательств, полиграфии и книж-  
ной торговли. Москва, 3-й проезд Марыиной  
рощи, 41.

Ордена Трудового Красного Знамени  
Первая Образцовая типография имени  
А. А. Жданова Союзполиграфпрома при  
Государственном комитете Совета Мини-  
стров СССР по делам издательств, поли-  
графии и книжной торговли. Москва, М-54,  
Валовая, 28. Заказ № 1087.

Отпечатано в типографии изд-ва «Ураль-  
ский рабочий», Свердловск, пр. Ленина, 49.  
Заказ № 368.  
Цена без переплета 33 к., переплет 10 к.

43 коп.

