ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

Курс лекций для вузов

Часть 3

3-е издание

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2008

Утверждено научно-методическим советом физического факультета 1 сентября 2008 г., протокол № 9

Авторы: И.В. Копытин, А.С. Корнев, Н.Л. Манаков, М.В. Фролов

Рецензент С.Д. Кургалин

Курс лекций подготовлен на кафедре теоретической физики физического факультета Воронежского государственного университета.

Рекомендуется для студентов 4 курса д/о и в/о.

Для направления 010700 – Физика
Для специальностей: 010801 – Радиофизика и электроника, 010803 – Микроэлектроника и полупроводниковые приборы

Оглавление

Введение **5**

Глава 1. Нерелятивистская теория спина **6**
1.1. Собственный механический момент электрона (спин) . . 6
1.2. Оператор спина и матрицы Паули 7
1.3. Спиновая зависимость волновых функций 10
1.4. Уравнение Паули 13
1.5. Эффект Зеемана 16
1.6. Элементы квантовой теории углового момента 20
1.6.1. Общие свойства углового момента 20
1.6.2. Сложение моментов 21
1.6.3. Волновые функции составной системы 22
1.6.4. Спин-орбитальное взаимодействие 26
1.6.5. Аномальный эффект Зеемана 28

Глава 2. Системы тождественных частиц **30**
2.1. Оператор перестановки. Принцип тождественности . . . 30
2.2. Симметричные и антисимметричные волновые функции 32
2.3. Системы невзаимодействующих тождественных частиц. Принцип Паули 34
2.4. Теория атома гелия и гелиеподобных ионов 35
2.4.1. Гамильтониан и волновые функции 36
2.4.2. Основное состояние 39
2.4.3. Возбужденные состояния 41
2.5. Сложные атомы. Метод Хартри 44
2.6. Периодическая система элементов Менделеева 48
2.7. Двухатомные молекулы. Химическая связь 53
2.7.1. Ионная (гетерополярная) связь 53
2.7.2. Ковалентная (гомеополярная) связь 53

Глава 3. Релятивистская квантовая теория **57**
3.1. Уравнение Клейна – Гордона 57
3.2. Свободное движение бесспиновой частицы 60

3.3. Уравнение Дирака 61
3.4. Свободное движение в теории Дирака 65
3.5. Спин электрона в теории Дирака 69
3.6. Полный момент импульса релятивистского электрона . . 70
3.7. Релятивистские поправки к уравнению Шредингера . . . 72
3.7.1. Вывод уравнения Паули из уравнения Дирака . . 72
3.7.2. Спин-орбитальное взаимодействие в теории Дирака 73

Глава 4. Описание состояния с помощью матрицы плотности 76
4.1. Смешанные состояния 76
4.2. Свойства матрицы плотности 78
4.3. Уравнение движения для матрицы плотности 79
4.4. Матрица плотности для подсистемы 81

Приложение 84
A. Основные свойства коэффициентов Клебша – Гордана . 84

Введение

Настоящее пособие представляет собой заключительную часть курса лекций по дисциплине «Квантовая теория», читаемого студентам четвертого курса всех специальностей физического факультета. В основном, в нем рассматриваются вопросы, связанные с наличием у микрочастиц специфической, чисто квантовой характеристики — *спина*. *Первая* глава знакомит читателя с основными понятиями, математическим аппаратом и простейшими приложениями нерелятивистской теории спина, а также содержит краткое изложение основных элементов квантовой теории углового момента (не предназначенное для обязательного изучения). Во *второй* главе эта теория используется для описания свойств системы, содержащей неразличимые (тождественные) частицы, в том числе, атомов и молекул. В *третьей* главе изложено обобщение нерелятивистской квантовой теории на область релятивистских скоростей электрона и показано, что в этом случае существование спина электрона непосредственно следует из основного уравнения релятивистской квантовой механики — уравнения Дирака, заменяющего собой нерелятивистское уравнение Шредингера. В заключительной (*четвертой*) главе дается описание формализма матрицы плотности для описания «смешанных» состояний квантовой системы, которым нельзя сопоставить определённую волновую функцию.

Ниже приводятся численные значения некоторых фундаментальных физических констант (в системе СИ), встречающихся в настоящем пособии:

постоянная Планка $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;
масса электрона $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ кг;
масса протона $m_p = 1.67 \cdot 10^{-27}$ кг;
элементарный заряд $|e| = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл;
скорость света $c = 3.00 \cdot 10^{8}$ м/с;
постоянная тонкой структуры $\alpha_e = e^2/(\hbar c) = 1/137.011$;
магнетон Бора $\mu_B = |e|\hbar/(2m_e c) = 9.27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл.

Глава 1.

Нерелятивистская теория спина

1.1. Собственный механический момент электрона (спин)

В 1921 г. Штерн и Герлах наблюдали квантование магнитного момента атомов, пропуская атомные пучки через неоднородное магнитное поле. В частности, было обнаружено симметричное расщепление пучка атомов водорода, заведомо находящихся в s-состоянии. В s-состоянии механический, а вместе с ним и магнитный орбитальный моменты равны нулю. Между тем факт симметричного расщепления пучка атомов в магнитном поле на две компоненты показывает, *что атомы обладают магнитным моментом и в s-состояниях*, а проекция этого момента на выделенное направление (ось квантования) может принимать только *два значения*, различающиеся знаком. Результаты измерений показывают, что абсолютная величина такого магнитного момента равна магнетону Бора μ_B. Таким образом, в s-состоянии атома с одним электроном существует магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$, проекция которого на направление магнитного поля принимает лишь два значения: $\mu = \pm\mu_B$.

Подобно тому, как существование орбитального магнитного момента электрона объясняется наличием орбитального механического момента, естественным является и предположение о наличии у электрона собственного механического момента, не связанного с орбитальным движением. Обозначим его $\boldsymbol{s}$, а соответствующее квантовое число s. Если бы его проекция s_z определялась в соответствии с теорией орбитального момента целым числом постоянных Планка ($s_z = m_s\hbar$), то следовало бы ожидать по крайней мере трех ориентаций спина ($m_s = 0, \pm 1$), а не двух, как в опыте Штерна–Герлаха. Данный парадокс привел в 1925 г. Уленбека и Гаудсмита к *гипотезе о полуцелых значениях проекции спина* $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Поэтому следует считать, что квадрату собственного момента соответствует квантовое число $s = \frac{1}{2}$ (оно является аналогом орбитального квантового числа l). Удивительным оставалось то, что гиромагнитное отношение для собственных механического и магнитного моментов электрона оказывается вдвое больше гиромагнитного отношения для орбитального движения:

$$\boxed{\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{mc}\,\boldsymbol{s},} \tag{1.1}$$

где $m \equiv m_e$ — масса электрона [1]. Такое же необычное отношение магнитного $\boldsymbol{M}$ и механического $\boldsymbol{L}$ моментов ферромагнитного образца было получено еще в 1915 г. в эксперименте Эйнштейна – де Гааза.

Если предположить, что электрон представляет собой равномерно заряженный шарик с радиусом $r_0 = e^2/(mc^2) = 2{,}818 \cdot 10^{-15}$ м («классический радиус электрона»), то для создания магнитного момента μ_B вращением точки на «экваторе» должны двигаться со сверхсветовой скоростью $342{,}5c$! Поэтому для объяснения природы собственного механического момента электрона необходимо *отказаться от классической интерпретации на основе вращения электрона вокруг собственной оси*. Наличие спина следует считать объективной реальностью, свойственной самому электрону как элементарной частице. Собственный механический момент, не связанный с орбитальным движением, принято называть *спином* [2]. Таким образом, кроме трех пространственных, электрон обладает одной дополнительной степенью свободы — спиновой. Спин — типично квантовая характеристика, исчезающая в классическом пределе (при $\hbar \to 0$), в то время как орбитальный момент всегда можно сделать сколь угодно большим, увеличивая соответствующее квантовое число l. Ниже мы покажем, что в последовательной релятивистской квантовой теории наличие у электрона спина является естественным следствием уравнения Дирака.

Впоследствии спин был открыт и у многих других элементарных частиц. Оказалось, проекция спина на выделенное направление не обязана принимать значения $\pm\frac{\hbar}{2}$ для всех частиц. Такое значение наблюдается для лептонов и нуклонов. У некоторых элементарных частиц, а также для высоковозбужденных состояний атомных ядер, наблюдаются более высокие полуцелые значения m_s (например, для Ω-гиперона $s = \frac{3}{2}$ и соответственно $m_s = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$). Для заряженных π-мезонов $s = m_s = 0$. У фотонов спин $s = 1$ и $m_s = \pm 1$ (отсутствие проекции с $m_s = 0$ связано с нулевой массой фотона).

1.2. Оператор спина и матрицы Паули

Рассмотрим теперь, как описывается спин электрона в нерелятивистской квантовой теории. В соответствии с общими принципами

[1] Ниже везде под e понимается *физический заряд электрона*, т. е. $e < 0$.

[2] От англ. spin — веретено.

квантовой теории, спину любой квантовой частицы должен соответствовать векторный линейный эрмитов оператор $\hat{\boldsymbol{s}}$: $\hat{\boldsymbol{s}}^\dagger = \hat{\boldsymbol{s}}$. Обозначим его декартовы компоненты (операторы проекций спина) $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$. Для операторов $\hat{s}_i$ $(i = x, y, z)$ *постулируется*, что они подчиняются тем же коммутационным соотношениям, что и операторы проекций орбитального момента $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$:

$$[\hat{s}_k, \hat{s}_l] = \mathrm{i}\hbar \sum_m \varepsilon_{klm} \hat{s}_m, \qquad k, l, m = x, y, z, \tag{1.2}$$

где ε_{klm} — символ Леви–Чивита (см. [3] из списка основной литературы, приложение Б). Эти соотношения — *основной постулат спинового формализма*, позволяющий, в частности, установить явный вид операторов $\hat{s}_i$ для конкретных значений спинового квантового числа s. Поскольку наличие спина не связано с орбитальным движением, подчеркнем, что на языке теории представлений речь может идти только о *матричном представлении* этих операторов. Размерность матриц равна $(2s + 1) \times (2s + 1)$ и определяется значением s.

В соответствии с гипотезой Уленбека и Гаудсмита для электрона $s = 1/2$, а проекция спина на любое направление может принимать только два значения: $\pm\hbar/2$. Всякий оператор диагонален в своем собственном представлении, поэтому количество собственных значений операторов $\hat{s}_i$ (два) определяет размерность матричного представления этих операторов: 2×2. Операторы проекций спина электрона удобно представить в виде:

$$\hat{s}_i = \frac{\hbar}{2}\, \hat{\sigma}_i, \tag{1.3}$$

где $\{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_x\}$ называются *матрицами* (или *операторами) Паули* (размерности 2×2) и имеют собственные значения ± 1. Они составляют векторный оператор $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$, так что $\hat{\boldsymbol{s}} = \frac{\hbar}{2}\, \hat{\boldsymbol{\sigma}}$. В соответствии с (1.2), (1.3), матрицы Паули подчиняются перестановочным соотношениям:

$$\boxed{[\hat{\sigma}_k, \hat{\sigma}_l] = 2\mathrm{i} \sum_m \varepsilon_{klm} \hat{\sigma}_m, \qquad k, l, m = x, y, z} \tag{1.4}$$

Основные свойства матриц $\hat{\sigma}_i$ (а с ними и операторов $\hat{s}_i$) можно установить на основе лишь коммутационных соотношений, не используя конкретного матричного представления. Поскольку собственные значения $\hat{\sigma}_i$ равны ± 1, квадрат $\hat{\sigma}_i$ в своем собственном представлении есть единичная двумерная матрица (или единичный двумерный оператор $\hat{1}$). А поскольку единичный оператор остается таковым в любом представлении, ясно, что справедливы следующие общие соотношения:

$$\boxed{\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{1}, \qquad \hat{s}_x^2 = \hat{s}_y^2 = \hat{s}_z^2 = (\hbar^2/4)\hat{1},} \tag{1.5}$$

откуда

$$\boxed{\hat{\boldsymbol{s}}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\,\hat{1} = \hbar^2\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hat{1}.} \tag{1.6}$$

Последнее равенство показывает, что формула для собственных значений $\boldsymbol{s}^2$ оператора $\hat{\boldsymbol{s}}^2$ аналогична соответствующей формуле для орбитального момента:

$$\boldsymbol{s}^2 = \hbar^2 s(s+1), \tag{1.7}$$

а $\boldsymbol{\sigma}^2 = 4s(s+1)$, где спиновое квантовое число $s = \frac{1}{2}$ в соответствии с исходными постулатами. Соответствующее магнитное квантовое число m_s определяется в s_z-представлении соотношением $s_z = \hbar m_s$ и принимает значения от $-s$ до $+s$ через единицу: $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

Используя (1.4) и (1.5), нетрудно убедиться, что матрицы Паули с разными индексами *антикоммутируют*, например:

$$\begin{aligned}&2\mathrm{i}(\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y) = \hat{\sigma}_y(2\mathrm{i}\hat{\sigma}_z) + (2\mathrm{i}\hat{\sigma}_z)\hat{\sigma}_y = \\ &= \hat{\sigma}_y(\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x) + (\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x)\hat{\sigma}_y = -\hat{\sigma}_y^2\hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y^2 = 0\end{aligned}$$

и т. д., что можно записать в виде следующих *антикоммутационных соотношений*:

$$\boxed{\{\hat{\sigma}_k, \hat{\sigma}_l\} = 2\delta_{kl}, \qquad k,l = x,y,z.} \tag{1.8}$$

Комбинируя их с (1.4) и (1.5), получаем еще одно важное соотношение

$$\boxed{\hat{\sigma}_k\hat{\sigma}_l = \mathrm{i}\sum_m \varepsilon_{klm}\hat{\sigma}_m + \delta_{kl}\hat{1}, \qquad k,l,m = x,y,z} \tag{1.9}$$

показывающее, что всякое скалярное выражение с произведениями любого числа матриц Паули сводится к линейной функции от $\hat{\sigma}_i$ вида $a + b(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{c})$ (где введено «скалярное произведение» матриц Паули и трехмерного вектора $\boldsymbol{c}$: $(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{c}) = \hat{\sigma}_x c_x + \hat{\sigma}_y c_y + \hat{\sigma}_z c_z$). В частности, с помощью (1.9) тривиально проверяется полезное соотношение

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{a})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{b}) = (\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}) + \mathrm{i}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}[\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}]). \tag{1.10}$$

Часто бывает удобно использовать явный вид операторов $\hat{\sigma}_i$ в матричной форме: $\hat{\sigma}_i \to (\sigma_i)_{pq}$, где $p,q = 1,2$. Эти матрицы эрмитовы, $(\sigma_i)_{pq} = (\sigma_i)^*_{qp}$ (как и матрицы $(s_i)_{pq}$) и унитарные (поскольку $\hat{\sigma}_i^2 = \hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_i^+ = \hat{\sigma}_i^+\hat{\sigma}_i = \hat{1}$).

Как и в теории орбитального момента $\hat{\boldsymbol{l}}$, для записи матриц Паули $\hat{\sigma}_i$ и операторов проекций спина $\hat{s}_i$ в явном виде обычно используется представление, в котором диагональна матрица $(\sigma_z)_{pq}$ (s_z-представление). В этом представлении $(\sigma_z)_{11} = -(\sigma_z)_{22} = 1$, а $(\sigma_z)_{12} = = (\sigma_z)_{21} = 0$. Напротив, матрицы $(\sigma_x)_{pq}$ и $(\sigma_y)_{pq}$ в этом представлении *антидиагональны* ($(\sigma_x)_{11} = (\sigma_x)_{22} = (\sigma_y)_{11} = (\sigma_y)_{22} = 0$), что обусловлено их антикоммутацией с $(\sigma_z)_{pq}$ (это легко проверить самостоятельно). Следовательно, с учетом эрмитовости каждая из матриц $(\sigma_x)_{pq}$ и $(\sigma_y)_{pq}$ определяется только одним комплексным параметром: $(\sigma_x)_{12} = (\sigma_x)^*_{21} \equiv a$ и $(\sigma_y)_{12} = (\sigma_y)^*_{21} \equiv b$. Более того, из (1.5) следует, что $|a|^2 = |b|^2 = 1$, т. е. a и b могут быть записаны в виде $a = e^{i\alpha}$ и $b = e^{i\beta}$ с вещественными фазами α и β. Наконец, из антикоммутации $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$ легко видеть, что фазы α и β сдвинуты на угол $\pi/2$: $\alpha - \beta = \pi/2$. Таким образом, явный вид матриц Паули определяется с точностью до одного произвольного вещественного параметра [3], скажем α, который принято полагать равным нулю (так что $a = 1$, а $b = -\mathrm{i}$).

Выпишем явный вид матриц Паули:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{1.11}$$

Вместе с единичной матрицей $\hat{1}$ матрицы Паули образуют базис в пространстве комплексных матриц 2×2, по которому может быть однозначно разложена всякая двумерная матрица $\hat{\mathcal{M}} = \begin{pmatrix} a & c \\ d & b \end{pmatrix}$ с произвольными комплексными числами a, b, c, d. В самом деле, легко увидеть, что:

$$\hat{\mathcal{M}} = \begin{pmatrix} a & c \\ d & b \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (a+b) + (a-b) & (c+d) + (c-d) \\ (c+d) - (c-d) & (a+b) - (a-b) \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{1}{2} \left[(a+b)\hat{1} + (c+d)\,\hat{\sigma}_x + \mathrm{i}(c-d)\,\hat{\sigma}_y + (a-b)\,\hat{\sigma}_z \right]. \tag{1.12}$$

1.3. Спиновая зависимость волновых функций

Вначале обсудим, что представляет собой волновая функция электрона в координатном представлении с учетом спина. В пренебрежении спином это функция координат и времени $\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \Psi(x, y, z; t)$,

[3] Этот произвол отражает инвариантность коммутационных соотношений (из которых, собственно, мы и установили вид матриц Паули) относительно унитарных преобразований.

зависящая, например, от вида потенциального поля, действующего на электрон, и полностью определяющая квантовое состояние электрона. При учете спина, как мы уже говорили, у электрона появляется дополнительная (спиновая) степень свободы, связанная с тем, что при прочих равных условиях (например, заданных $\boldsymbol{r}$ и t) проекция спина электрона на *любое* выделенное направление $\boldsymbol{n}$ может принимать два различных значения: $\pm\hbar/2$. Поэтому при учете спина квантовое состояние электрона должно описываться *двумя функциями* координат и времени (например, ψ_1 и ψ_2), соответствующими двум возможным проекциям спина на направление $\boldsymbol{n}$. Эти функции по-прежнему могут изображаться с помощью волновой функции $\Psi(\boldsymbol{r}, \sigma; t)$, в которой, однако, аргумент дополнен дискретной *спиновой переменной* σ, отвечающей спиновой степени свободы и принимающей два значения, одному из которых соответствует $\Psi = \psi_1$, а другому $\Psi = \psi_2$. Указанный способ описания спиновой зависимости волновых функций, связанный с выбором произвольного направления квантования спина $\boldsymbol{n}$ и соответствующей спиновой переменной σ, можно назвать σ-представлением. Обычно направление $\boldsymbol{n}$ выбирается вдоль оси Oz системы координат, в которой задана функция $\Psi(x, y, z, \sigma; t)$. В этом случае $\sigma = s_z = \pm\hbar/2$, что соответствует наиболее часто используемому *s_z-представлению* [4]. Итак, в s_z-представлении волновая функция частицы со спином может быть записана одним из следующих способов:

$$\Psi(\boldsymbol{r}, s_z; t) = \begin{pmatrix} \Psi(\boldsymbol{r}, s_z = +\frac{\hbar}{2}; t) \\ \Psi(\boldsymbol{r}, s_z = -\frac{\hbar}{2}; t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}; t) \\ \psi_2(\boldsymbol{r}; t) \end{pmatrix}. \tag{1.13}$$

Теперь уже условие нормировки, кроме интегрирования по пространственным переменным, должно включать и суммирование по двум возможным значениям спиновой переменной:

$$\sum_{s_z = \pm\frac{\hbar}{2}} \int |\Psi(\boldsymbol{r}, s_z; t)|^2 \mathrm{d}^3 r = \sum_{\lambda=1,2} \int |\psi_\lambda(\boldsymbol{r}, t)|^2 \mathrm{d}^3 r = 1. \tag{1.14}$$

Каждое из слагаемых в (1.14) *есть вероятность обнаружения электрона в состоянии с соответствующим значением s_z*. Волновую функцию (1.13) можно понимать и как двухкомпонентный кет-вектор $|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{pmatrix}$. Соответствующий бра-вектор $\langle\Psi|$ должен быть опреде-

[4] Можно сказать, что σ-представление «спиновой части» $\Psi(x, y, z, \sigma, t)$ соответствует F_n-представлению волновой функции бесспиновой частицы с гамильтонианом $\hat{H}$ (где $\hat{F}$ — некий эрмитов оператор с дискретным спектром), а s_z-представление — случаю $\hat{F} = \hat{H}$.

лен так, чтобы выполнялось условие (1.14), т. е. $\langle\Psi|\,\Psi\rangle = 1$. Поэтому он является *эрмитово сопряженной* по отношению к (1.13) *матрицей*:

$$\langle\Psi| = \Psi^\dagger = \begin{pmatrix}\psi_1^* & \psi_2^*\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\langle\psi_1| & \langle\psi_2|\end{pmatrix}. \tag{1.15}$$

Поскольку волновая функция со спином имеет вид двумерного столбца, общая структура *всех* операторов, действующих в пространстве функций (1.13), такова:

$$\hat{F}\Psi = \begin{pmatrix}\hat{F}_{11}(\boldsymbol{r}) & \hat{F}_{12}(\boldsymbol{r})\\ \hat{F}_{21}(\boldsymbol{r}) & \hat{F}_{22}(\boldsymbol{r})\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1(\boldsymbol{r})\\ \psi_2(\boldsymbol{r})\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\hat{F}_{11}(\boldsymbol{r})\psi_1(\boldsymbol{r}) + \hat{F}_{12}(\boldsymbol{r})\psi_2(\boldsymbol{r})\\ \hat{F}_{21}(\boldsymbol{r})\psi_1(\boldsymbol{r}) + \hat{F}_{22}(\boldsymbol{r})\psi_2(\boldsymbol{r})\end{pmatrix}, \tag{1.16}$$

где $\hat{F}_{ij}(\boldsymbol{r})$ — оператор, действующий только на $\boldsymbol{r}$, но не на s_z. Если $\hat{F}$ не действует на спиновую переменную, он умножается на единичную матрицу, например, $\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla\,\hat{1}$. Если учесть определение (1.15), выражение для матричного элемента $\langle\Phi|\,\hat{F}\,|\Psi\rangle$ очевидно.

Часто характер движения электрона в координатном пространстве не зависит от ориентации его спина (т. е. в гамильтониан $\hat{H}$ не входят операторы спина). В этом случае пространственная зависимость двухкомпонентной волновой функции $\Psi(\boldsymbol{r},\sigma;t)$ описывается всего одной функцией $\Psi(\boldsymbol{r},t)$, являющейся решением уравнения Шредингера с гамильтонианом $\hat{H}$. Поэтому спиновая и пространственная переменные в $\Psi(\boldsymbol{r},\sigma;t)$ разделяются и она записывается в виде произведения (ср. с (1.13)):

$$\Psi(\boldsymbol{r},\sigma;t) = \Phi(\boldsymbol{r},t)\chi(\sigma). \tag{1.17}$$

Не зависящая от координат спиновая часть $\chi(\sigma)$ волновой функции в общем случае представляет собой двухкомпонентный столбец

$$\chi(\sigma) = \begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix} \tag{1.18}$$

с отличными от нуля обеими компонентами (комплексными числами) a и b. Он называется *спинором*. Соответствующий χ бра-вектор получается эрмитовым сопряжением:

$$\langle\chi| = \chi^\dagger = \begin{pmatrix}a^* & b^*\end{pmatrix}. \tag{1.19}$$

Условие нормировки спинора дает одно соотношение между a и b:

$$\langle\chi|\,\chi\rangle = |a|^2 + |b|^2 = 1, \tag{1.20}$$

так что в самом общем виде спинор задается тремя вещественными параметрами [5].

Оператор общего вида, действующий в пространстве спиноров, имеет вид матрицы 2×2 с ненулевыми элементами (комплексными числами). Действие такого оператора на спинор определяется правилом умножения матрицы на столбец. Частным случаем спиновых операторов являются матрицы Паули $\hat{\sigma}_i$, по которым (вместе с $\hat{1}$) может быть разложен любой спиновый оператор (см. (1.12)). Точно так же по базису собственных функций любого из (эрмитовых) операторов $\hat{\sigma}_i$ может быть разложен произвольный спинор.

Особый интерес представляют собственные функции (собственные спиноры) оператора $\hat{\sigma}_z$ (или $\hat{s}_z$), реализующие s_z-представление волновых функций частицы со спином. Учитывая диагональный вид (1.11) 2×2 матрицы для $\hat{\sigma}_z$ в s_z-представлении с собственными значениями ± 1, решения уравнения

$$\hat{\sigma}_z \chi_\pm = \pm \chi_\pm \tag{1.21}$$

находятся элементарно:

$$\chi_{m_s=+1/2} \equiv \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \qquad \chi_{m_s=-1/2} \equiv \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{1.22}$$

Действительно, эти спиноры образуют базис в пространстве спиноров, поскольку

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

1.4. Уравнение Паули

Как известно, волновая функция бесспиновой частицы находится как решение уравнения Шредингера

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\boldsymbol{r}, t) = \left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) \right] \Psi(\boldsymbol{r}, t). \tag{1.23}$$

Обобщим теперь это уравнение на случай движения электрона с учетом спина. Поскольку уравнение (1.23) не содержит операторов спина, оно остается неизменным, и при учете спина вместо функции $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ нужно использовать $\Psi(\boldsymbol{r}, s_z; t) = \Psi(\boldsymbol{r}, t)\chi(s_z)$. Гамильтониан при этом можно формально умножить на единичную матрицу 2×2.

[5] Например, $a = \exp(\mathrm{i}\alpha) \sin\delta$, $b = \exp(\mathrm{i}\beta) \cos\delta$.

Если же на квантовую систему действует внешнее электромагнитное поле, то уравнение Шредингера (1.23) должно быть модифицировано. Это необходимо, в частности, и при наличии только постоянного внешнего магнитного поля $\boldsymbol{B}$, поскольку электрон обладает собственным магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$ с оператором

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e}{mc}\hat{\boldsymbol{s}} \tag{1.24}$$

и в гамильтониан необходимо добавить слагаемое, учитывающее энергию магнитного диполя в поле $\boldsymbol{B}$:

$$\Delta V = -\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{B}.$$

Оператор этой энергии, в соответствии с (1.24), имеет вид:

$$\Delta\hat{V} = -\frac{e}{mc}(\boldsymbol{B}\hat{\boldsymbol{s}}) \overset{(1.3)}{=} -\frac{e\hbar}{2mc}(\boldsymbol{B}\hat{\boldsymbol{\sigma}}). \tag{1.25}$$

Как известно, включение внешнего электромагнитного поля с потенциалами φ и $\boldsymbol{A}$ приводит к следующим заменам в уравнении Шредингера (1.23) для электрона:

$$\hat{\boldsymbol{p}} \to \hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}; \quad V(\boldsymbol{r}) \to V(\boldsymbol{r}) + e\varphi. \tag{1.26}$$

Напомним, что

$$\boldsymbol{B} = \operatorname{rot}\boldsymbol{A}. \tag{1.27}$$

При учете спина в правую часть уравнения (1.23) необходимо также добавить слагаемое (1.25):

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[\frac{(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A})^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) + e\varphi\right]\Psi - \frac{e\hbar}{2mc}(\boldsymbol{B}\hat{\boldsymbol{\sigma}})\Psi. \tag{1.28}$$

Наличие оператора $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ указывает, что функция Ψ в уравнении (1.28) становится *двухкомпонентной*:

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) \equiv \begin{pmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}, t) \\ \psi_2(\boldsymbol{r}, t) \end{pmatrix}. \tag{1.29}$$

Заметим, что ψ_1 соответствует значению $s_z = +\frac{\hbar}{2}$, а ψ_2 — значению $s_z = -\frac{\hbar}{2}$. Также подразумевается, что оператор в квадратных скобках, а также производная по времени умножаются на единичную матрицу 2×2. Таким образом, модифицированное уравнение Шредингера (1.28)

становится *матричным*. В этом случае оно называется *уравнением Паули*. Если ось Oz направить вдоль вектора $\boldsymbol{B}$, уравнение Паули сводится к достаточно компактной системе двух уравнений для $\psi_{1,2}(\boldsymbol{r},t)$:

$$\begin{aligned} \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_1}{\partial t} &= \left[\frac{(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A})^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})+e\varphi\right]\psi_1-\frac{e\hbar B}{2mc}\psi_1; \\ \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_2}{\partial t} &= \left[\frac{(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A})^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})+e\varphi\right]\psi_2+\frac{e\hbar B}{2mc}\psi_2. \end{aligned} \tag{1.30}$$

Уравнения (1.30) независимы и отличаются только знаком перед B. В пределе $B\to 0$ оба уравнения (1.30) переходят в исходное уравнение Шредингера (1.23).

Выведем теперь уравнение непрерывности из уравнения Паули. Для этого представим (1.28) в виде

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}_0\Psi-\frac{e\hbar}{2mc}(\boldsymbol{B}\hat{\boldsymbol{\sigma}})\Psi, \tag{1.31}$$

где через $\hat{H}_0$ обозначены слагаемые, не содержащие спиновых операторов $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$. Запишем эрмитово сопряженное к (1.31) уравнение:

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}_0^*\Psi^\dagger-\frac{e\hbar}{2mc}\Psi^\dagger(\boldsymbol{B}\hat{\boldsymbol{\sigma}}^\dagger). \tag{1.32}$$

Умножая теперь (1.31) на $\Psi^\dagger$ слева, а (1.32) на Ψ справа и вычитая одно уравнение из другого, получаем:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^\dagger\Psi)=\Psi^\dagger(\hat{H}_0\Psi)-(\hat{H}_0^*\Psi^\dagger)\Psi. \tag{1.33}$$

При выводе (1.33) учтена самосопряженность $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$. После вычислений, аналогичных выводу уравнения непрерывности для бесспиновых частиц (проделать самостоятельно!), уравнение (1.33) приводится к виду:

$$\frac{\partial}{\partial t}\,w(\boldsymbol{r},t)+\operatorname{div}\boldsymbol{j}=0, \tag{1.34}$$

совпадающему с уравнением непрерывности для плотности вероятности:

$$w(\boldsymbol{r},t)=\Psi^\dagger\Psi, \tag{1.35}$$

и плотность потока вероятности:

$$\boldsymbol{j}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}[(\boldsymbol{\nabla}\Psi^\dagger)\Psi-\Psi^\dagger\boldsymbol{\nabla}\Psi]-\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\Psi^\dagger\Psi. \tag{1.36}$$

Развернутая запись (1.35), (1.36) через компоненты $\psi_{1,2}$ показывает, что вероятность местонахождения электрона и плотность токов аддитивно складываются из двух частей, каждая из которых относится к одной определенной ориентации спина (см. также (1.14)). Предлагаем убедится в этом самостоятельно.

В заключение подчеркнем, что уравнения Паули (1.28), (1.30) являются следствием гипотезы Уленбека–Гаудсмита. Сама же эта гипотеза является гипотезой ad hoc. Она введена специально для объяснения новых свойств электрона в магнитном поле. Логически последовательный вывод уравнения Паули как следствия наличия спина электрона будет дан в главе 3 в рамках релятивистской квантовой теории.

1.5. Эффект Зеемана

Рассмотрим атом с одним валентным электроном, находящийся во внешнем однородном магнитном поле $\boldsymbol{B}$. Электрон атома будет подвергаться одновременно действию магнитного поля и электрического поля ядра и внутренних электронов. Это электрическое поле будем считать центральным и обозначать $U(r)$.

Для учета влияния магнитного поля запишем вначале уравнение Паули для нашей задачи. Векторный потенциал поля $\boldsymbol{B}$ выберем в виде:

$$\boldsymbol{A} = \frac{1}{2}[\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{r}]. \tag{1.37}$$

Предлагаем самостоятельно убедиться в том, что для (1.37) выполняются соотношения:

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{A} = \boldsymbol{B}; \qquad \operatorname{div} \boldsymbol{A} = 0. \tag{1.38}$$

После подстановки (1.37) в (1.28) получаем уравнение Паули для валентного электрона в магнитном поле:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[\hat{H}_0 - \frac{e}{2mc}\boldsymbol{B}(\hat{\boldsymbol{L}} + 2\hat{\boldsymbol{s}}) + \frac{e^2}{8mc^2}\{B^2r^2 - (\boldsymbol{B}\boldsymbol{r})^2\}\right]\Psi. \tag{1.39}$$

Здесь

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} + U(r) \tag{1.40}$$

— гамильтониан валентного электрона без магнитного поля;

$$\hat{\boldsymbol{L}} = [\boldsymbol{r} \times \hat{\boldsymbol{p}}]$$

— оператор орбитального момента. При выводе (1.39) использовались свойства векторного произведения.

Квадратичное по B слагаемое в (1.39) ответственно за диамагнитные эффекты. Ограничимся случаем слабых полей, когда этим слагаемым можно пренебречь:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi, \tag{1.41}$$

где

$$\hat{V} = -\frac{e}{2mc}\boldsymbol{B}(\hat{\boldsymbol{L}} + 2\hat{\boldsymbol{s}}) \tag{1.42}$$

— оператор взаимодействия электрона со слабым магнитным полем. Обратим внимание на множитель «2» перед $\hat{\boldsymbol{s}}$, обусловленный удвоением гиромагнитного отношения для спина. Если ось Oz направить вдоль $\boldsymbol{B}$, то (1.42) примет вид:

$$\hat{V} = -\frac{e}{2mc}B(\hat{L}_z + 2\hat{s}_z). \tag{1.43}$$

Будем искать стационарные состояния. Для этого представим волновую функцию в виде

$$\Psi(\boldsymbol{r}, s_z; t) = \Psi(\boldsymbol{r}, s_z)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)$$

с неизвестной энергией E и подставим ее в (1.41). В итоге получим стационарное уравнение Паули:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi(\boldsymbol{r}, s_z) = E\Psi(\boldsymbol{r}, s_z), \tag{1.44}$$

где $\hat{V}$ определяется в (1.43).

В слабом поле $\boldsymbol{B}$ взаимодействие $\hat{V}$ можно рассматривать как возмущение. Как известно, решение невозмущенной задачи (в отсутствие магнитного поля)

$$\hat{H}_0\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)}$$

с учетом спина электрона в сферических координатах имеет вид:

$$\psi^{(0)}_{nlm_lm_s}(\boldsymbol{r}, s_z) = \frac{1}{r}R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\chi_{m_s}(s_z), \tag{1.45}$$

где n, l — соответственно главное и орбитальное квантовые числа; m_l, m_s — квантовые числа, соответствующие проекциям орбитального момента и спина на ось Oz. Каждый невозмущенный подуровень $E^{(0)}_{nl}$ будет вырожден с кратностью $2(2l+1)$ (поскольку $m_l = 0, \pm1, \ldots, \pm l$ и $m_s = \pm\frac{1}{2}$).

Получим энергетическое представление оператора взаимодействия (1.43) по базису невозмущенных состояний (1.45), относящихся к подуровню $E_{nl}^{(0)}$:

$$\langle nlm_l'm_s'|\,\hat{V}\,|nlm_lm_s\rangle = -\frac{e\hbar}{2mc}B(m_l+2m_s)\delta_{m_l'm_l}\delta_{m_s'm_s}. \qquad (1.46)$$

При вычислении (1.46) использованы свойства диагональности $\hat{l}_z$ и $\hat{s}_z$ в представлении (1.45), а также нормировка радиальной волновой функции $R_{nl}(r)$ на единицу.

Поскольку, в соответствии с (1.46), оператор $\hat{V}$ диагонален по тем же квантовым числам, по которым имеется вырождение подуровня $E_{nl}^{(0)}$, достаточно ограничиться теорией возмущений для невырожденных уровней (без использования секулярного уравнения). Как известно, поправка первого порядка к подуровню $E_{nl}^{(0)}$ равна диагональному матричному элементу (1.46):

$$\Delta E_{m_lm_s} = \langle nlm_lm_s|\,\hat{V}\,|nlm_lm_s\rangle = -\frac{e\hbar}{2mc}B(m_l+2m_s). \qquad (1.47)$$

Таким образом, в первом неисчезающем порядке теории возмущений по величине магнитного поля волновые функции не меняются. Энергия же начинает зависеть от ориентации $\boldsymbol{l}$ и $\boldsymbol{s}$ относительно $\boldsymbol{B}$, т. е. от квантовых чисел m_l и m_s. Подуровень $E_{nl}^{(0)}$ расщепляется (снимается вырождение по m_l и m_s). Расщепленные уровни для дальнейшего анализа удобно разбить на два семейства, соответствующих $m_s = \pm\frac{1}{2}$ $\left(s_z = \pm\frac{\hbar}{2}\right)$:

$$E_{nlm_l}^{(\pm)} = E_{nl}^{(0)} - \frac{e\hbar}{2mc}B(m_l \pm 1). \qquad (1.48)$$

Расщепление $1s$- и $2p$-подуровней в магнитном поле схематически представлено на рис. 1.1. Расщепление трехкратно вырожденного $2p$-подуровня при заданном m_s на 3 линии (частичное снятие вырождения) получается из (1.48), если перебрать возможные значения m_l при $l = 1$ ($m_l = 0, \pm 1$). Величина расщепления постоянна и равна

$$\Delta = \frac{e\hbar}{2mc}B = \hbar\omega_L, \qquad (1.49)$$

где $\omega_L = eB/(2mc)$ — частота Лармора, т. е. *линейна по величине магнитного поля. Расщепление* $1s$*-подуровня* ($l = m_l = 0$) *получается лишь благодаря наличию спина у электрона.* Это важный результат теории спина. Подобное расщепление наблюдали в своих опытах Штерн и Герлах.

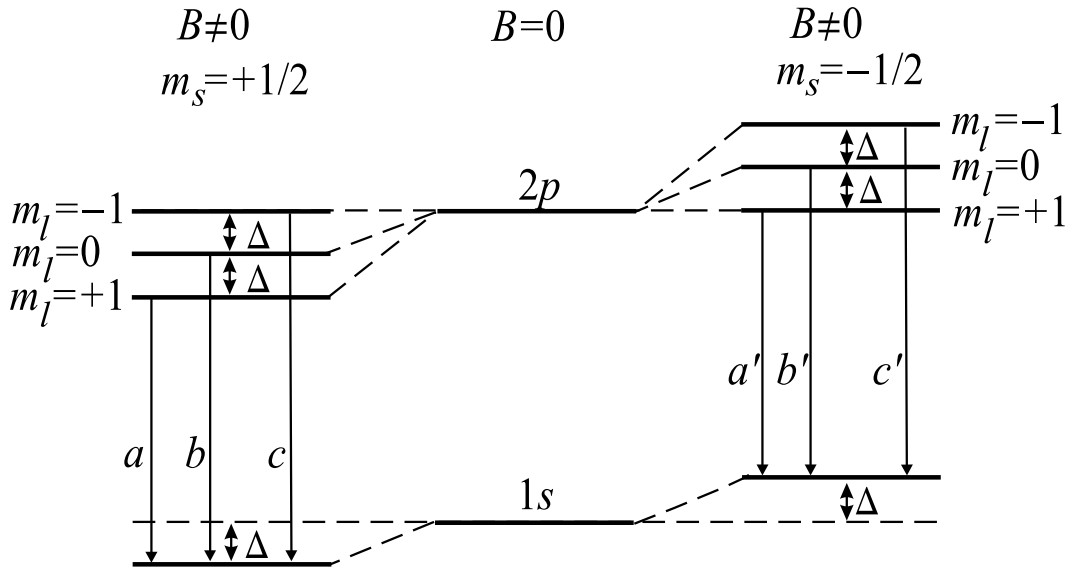

Рис. 1.1.

Благодаря расщеплению уровней, в магнитном поле увеличивается число возможных оптических переходов, а вместе с тем и число наблюдаемых спектральных линий. Это явление носит название *простого (или нормального) эффекта Зеемана.* Как известно, при электрических дипольных переходах число m_l может изменяться только на ± 1 или 0. Кроме того, проекция спина сохраняется, поскольку оператор электрического дипольного перехода (см. ч. 2, формула (5.7)) не содержит спин (точнее — спиновый магнитный момент очень слабо взаимодействует с полем световой волны). Возможные переходы изображены на рис. 1.1. линиями $(a,\ b,\ c)$ и $(a',\ b',\ c')$. Частоты этих переходов вычисляются по формуле:

$$\omega_{n'l'm_l',\ n''l''m_l''} = \frac{E_{n'l'm_l'} - E_{n''l''m_l''}}{\hbar} \overset{(1.48)}{=} \\ = \frac{E^{(0)}_{n'l'} - E^{(0)}_{n''l''}}{\hbar} + \omega_L(m_l' - m_l'').$$

Обозначая частоты переходов в отсутствие поле через ω_0, а при наличии поля — через ω, получаем:

$$\omega = \omega_0 + \omega_L(m_l' - m_l''). \tag{1.50}$$

Так как $m_l' - m_l'' = 0,\ \pm 1$, то имеем три частоты излучения: одну с $\omega = \omega_0$ и две смещенные на $\pm\omega_L$.

Это расщепление на три линии (*нормальный триплет Зеемана*) как раз такое, как и в классической теории эффекта Зеемана. Напомним, что в классической теории данный эффект объясняется прецессией электронной орбиты в магнитном поле с частотой Лармора ω_L.

Квантовая формула (1.50) не содержит постоянной Планка $\hbar$, и поэтому результат должен совпадать с классическим. Это совпадение имеет место.

Применимость полученных результатов ограничена величиной магнитного поля не только сверху, но и снизу: расщепление Δ должно оставаться большим по сравнению с интервалами *тонкой структуры* атомных уровней. В противном случае эффект Зеемана становится *сложным (или аномальным)*. Зависимость от магнитных квантовых чисел будет уже иной, нежели в (1.48).

1.6. Элементы квантовой теории углового момента

Материал данного раздела является дополнительным и при первом чтении может быть пропущен. Более подробное изложение имеется, например, в [3] из списка дополнительной литературы, пп. 1.1, 1.2.

1.6.1. Общие свойства углового момента

Определим оператор углового момента $\hat{\boldsymbol{J}}$ как векторный эрмитов ($\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{J}}^\dagger$) оператор, декартовы компоненты которого удовлетворяют коммутационным соотношениям:

$$[\hat{J}_k, \hat{J}_l] = \mathrm{i}\hbar \sum_m \varepsilon_{klm} \hat{J}_m; \qquad k, l, m = x, y, z. \tag{1.51}$$

Их следствием, как можно показать, будет:

$$[\hat{J}_k, \hat{\boldsymbol{J}}^2] = 0; \qquad k = x, y, z, \tag{1.52}$$

где $\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_y^2$ — оператор квадрата углового момента.

На основе *только* коммутационных соотношений (1.51) для совокупности трех эрмитовых операторов $\hat{J}_i$ можно получить собственные значения $\hat{J}_z$ и $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ без использования конкретного (например, координатного) представления для этих операторов. Строгий вывод излагается, например, в [3] из списка дополнительной литературы, п. 1.1.4. Приведем лишь окончательный результат:

$$\boxed{\begin{aligned} &\hat{\boldsymbol{J}}^2 \,|j\, m\rangle = \hbar^2 j(j+1)\,|j\, m\rangle\,; \qquad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots; \\ &\hat{J}_z \,|j\, m\rangle = \hbar m \,|j\, m\rangle\,; \qquad m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j \end{aligned}} \tag{1.53}$$

Собственным значениям $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ соответствует квантовое число j. Оно иногда называется «моментом» и может принимать как целые, так и *полуцелые* значения. Собственным значениям $\hat{J}_z$ соответствует квантовое

число m. Его иногда называют просто «проекцией». В соответствии с (1.52), у операторов $\hat{J}_z$ и $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ общий набор собственных функций.

Соотношения (1.51), (1.53) универсальны. Они включают в себя орбитальный ($j = l = 0, 1, \ldots$) и спиновый ($j = s = \frac{1}{2}$) моменты как частные случаи. В природе существуют частицы со спином, отличающимся от $\frac{1}{2}$. Как упоминалось в начале главы, у фотонов спин равен 1, у Ω^--гиперонов — $\frac{3}{2}$. Существуют и бесспиновые частицы (с нулевым спином), например, π-мезоны. Тем не менее, для спинов всех этих частиц выполняются соотношения (1.51), (1.53).

Обратим внимание, что при любом (целом и полуцелом) j проекция m меняется только на *целое* число. Поэтому, во-первых, запись $m = -j,\ -j+1, \ldots,\ j-1,\ j$ более корректна по сравнению с привычной для орбитального момента записью $m = 0,\ \pm 1, \ldots,\ \pm j$, т. к. при полуцелых j нуль не входит в число возможных значений m (если j — целое, то обе записи эквивалентны). Во-вторых, число $j \pm m$ — *всегда целое*. Очевидно, что собственные значения $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ вырождены по проекции m с кратностью $2j+1$. Причиной такого вырождения, как и в случае орбитального момента, является независимость $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ от ориентации «вектора» $\hat{\boldsymbol{J}}$.

Напомним, что в теории орбитального момента (см. ч. 1, п. 2.4) соотношения (1.51), (1.53) получались, если исходить из конкретного вида оператора $\hat{\boldsymbol{L}}$ в координатном представлении. Но такой способ дает лишь целые значения орбитального квантового числа. Отказ от координатного представления позволяет рассматривать и полуцелые значения j, соответствующие спинам элементарных частиц, операторы которых, как уже говорилось в теории спина, в принципе не могут быть записаны в координатном представлении.

1.6.2. Сложение моментов

Рассмотрим сложную систему, состоящую из двух подсистем. Переменные первой подсистемы будем помечать индексом «1», второй — «2». Пусть $\hat{\boldsymbol{\jmath}}_1$ и $\hat{\boldsymbol{\jmath}}_2$ — операторы углового момента каждой из подсистем. *Определим оператор полного момента как*

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{\jmath}}_1 + \hat{\boldsymbol{\jmath}}_2. \tag{1.54}$$

Докажем, что $\hat{\boldsymbol{J}}$ тоже является оператором углового момента. Для этого просто проверим равенство (1.51):

$$[\hat{J}_k, \hat{J}_l] \overset{(1.54)}{=} [\hat{\jmath}_{1,k} + \hat{\jmath}_{2,k}, \hat{\jmath}_{1,l} + \hat{\jmath}_{2,l}] =$$

$$= [\hat{j}_{1,k}, \hat{j}_{1,l}] + \underbrace{[\hat{j}_{1,k}, \hat{j}_{2,l}]}_{0} + \underbrace{[\hat{j}_{1,k}, \hat{j}_{2,l}]}_{0} + [\hat{j}_{2,k}, \hat{j}_{2,l}] \overset{(1.51)}{=}$$

$$= \mathrm{i}\hbar \sum_m \varepsilon_{klm} (\hat{j}_{1,m} + \hat{j}_{2,m}) \overset{(1.54)}{=} \mathrm{i}\hbar \sum_m \varepsilon_{klm} \hat{J}_m; \quad k,l,m = x,y,z.$$

Значения двух подчеркнутых коммутаторов равны нулю, поскольку операторы $\hat{\boldsymbol{j}}_1$ и $\hat{\boldsymbol{j}}_2$ относятся к разным подсистемам («действуют на разные переменные»). Таким образом, согласно определению (1.51), полный момент обладает всеми перечисленными выше свойствами углового момента. Важно подчеркнуть, что под $\hat{\boldsymbol{j}}_1$ и $\hat{\boldsymbol{j}}_2$ можно понимать также орбитальный и спиновый моменты *одной частицы* (например, электрона), поскольку они коммутируют (а только этот факт и использовался в определении полного момента (1.54)).

1.6.3. Волновые функции составной системы

Пусть состояние каждой подсистемы задается соответственно волновыми функциями $\langle 1 | j_1 m_1 \rangle$ и $\langle 2 | j_2 m_2 \rangle$. *Поставим задачу построения волновой функции всей системы.*

Независимость подсистем позволяет в общем случае представить полную волновую функцию в виде линейной комбинации произведений волновых функций подсистем. Однако из-за вырождения по проекции момента состояний каждой подсистемы возможны различные способы построения полной волновой функции. Мы рассмотрим здесь два наиболее распространенных.

1. В качестве полного набора коммутирующих операторов составной системы выбираются $\hat{\boldsymbol{j}}_1^2$, $\hat{j}_{1,z}$, $\hat{\boldsymbol{j}}_2^2$, $\hat{j}_{2,z}$. Состояния $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \equiv\equiv |j_1 m_1\rangle\, |j_2 m_2\rangle$ являются собственными функциями всех этих операторов:

$$\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{j}}_1^2 \, |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle &= \hbar^2 j_1 (j_1+1) \, |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \, ; \\
\hat{j}_{1,z} \, |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle &= \hbar m_1 \, |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \, ; \\
\hat{\boldsymbol{j}}_2^2 \, |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle &= \hbar^2 j_2 (j_2+1) \, |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \, ; \\
\hat{j}_{2,z} \, |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle &= \hbar m_2 \, |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \, .
\end{aligned} \tag{1.55}$$

Состояния $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ будем называть *состояниями несвязанного представления*. Они определяют пространство размерности $(2j_1+1)\times$ $\times(2j_2+1)$.

2. В качестве полного набора коммутирующих операторов выбираются $\hat{\boldsymbol{j}}_1^2$, $\hat{\boldsymbol{j}}_2^2$, $\hat{\boldsymbol{J}}^2$, $\hat{J}_z$, где полный момент $\hat{\boldsymbol{J}}$ определен в (1.54) (проверить самостоятельно их коммутативность). Их собственные функции — состояния $|JM\rangle \equiv |(j_1 j_2)\, JM\rangle$ — называются *состояниями связанного*

представления. Соотношения, аналогичные (1.55), в связанном представлении имеют вид:

$$\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{j}}_1^2 \,|(j_1 j_2)\, JM\rangle &= \hbar^2 j_1(j_1+1)\,|(j_1 j_2)\, JM\rangle\,;\\
\hat{\boldsymbol{j}}_2^2 \,|(j_1 j_2)\, JM\rangle &= \hbar^2 j_2(j_2+1)\,|(j_1 j_2)\, JM\rangle\,;\\
\hat{\boldsymbol{J}}^2 \,|(j_1 j_2)\, JM\rangle &= \hbar^2 J(J+1)\,|(j_1 j_2)\, JM\rangle\,;\\
\hat{J}_z \,|(j_1 j_2)\, JM\rangle &= \hbar M\,|(j_1 j_2)\, JM\rangle\,.
\end{aligned} \tag{1.56}$$

Состояния $|(j_1 j_2)\, JM\rangle$ с фиксированными j_1, j_2 и значением J, меняющимся через единицу от $|j_1 - j_2|$ до $j_1 - j_2$, образуют пространство размерности

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j=j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1), \tag{1.57}$$

той же, что и в случае несвязанного представления.

Поскольку размерности обеих пространств одинаковы, волновые функции связанного и несвязанного представлений связаны унитарным преобразованием:

$$|(j_1 j_2)\, JM\rangle = \sum_{m_1 m_2} |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \,\langle j_1 m_1, j_2 m_2\,|(j_1 j_2)\, JM\rangle\,. \tag{1.58}$$

Обратное преобразование есть:

$$|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle = \sum_{JM} |(j_1 j_2)\, JM\rangle \,\langle (j_1 j_2)\, JM\,|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle\,. \tag{1.59}$$

Элементы унитарной матрицы $\langle j_1 m_1, j_2 m_2\,|(j_1 j_2)\, JM\rangle$ нумеруются сложным образом: «столбцы» задаются двойным индексом $m_1 m_2$, «строки» — индексом JM. Моменты j_1 и j_2 являются параметрами матрицы.

Условия ортонормированности базисов $|(j_1 j_2)\, JM\rangle$ и $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ приводят к следующим соотношениям ортогональности:

$$\sum_{m_1 m_2} \langle (j_1 j_2)\, JM\,|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \,\langle j_1 m_1, j_2 m_2\,|(j_1 j_2)\, J'M'\rangle = \delta_{J'J}\delta_{M'M}; \tag{1.60}$$

$$\sum_{JM} \langle j_1 m_1, j_2 m_2\,|(j_1 j_2)\, JM\rangle \,\langle (j_1 j_2)\, JM\,|j_1 m_1', j_2 m_2'\rangle = \delta_{m_1' m_1}\delta_{m_2' m_2}. \tag{1.61}$$

Матричные элементы $\langle j_1 m_1, j_2 m_2\,|(j_1 j_2)\, JM\rangle$ обычно записываются в более компактных обозначениях,

$$\langle j_1 m_1, j_2 m_2\,|(j_1 j_2)\, JM\rangle \equiv C^{JM}_{j_1 m_1\; j_2 m_2}, \tag{1.62}$$

и называются *коэффициентами Клебша – Гордана* или *коэффициентами векторного сложения*. Преобразование (1.58) в обозначениях (1.62) принимает вид:

$$\boxed{|(j_1 j_2)\, JM\rangle = \sum_{m_1 m_2} C^{JM}_{j_1 m_1\ j_2 m_2}\, |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle} \tag{1.63}$$

Коэффициентам Клебша – Гордана можно приписать следующий физический смысл, очевидный из (1.58), (1.63): $|C^{JM}_{j_1 m_1\ j_2 m_2}|^2$ *есть вероятность обнаружения заданных проекций моментов* m_1 *и* $m_2 = M - m_1$ *первой и второй подсистем в состоянии с полным моментом* J *и проекцией* M, или, как следует из (1.59), *вероятность обнаружения заданных значений* J *и его проекции* M *в несвязанном состоянии с заданными* j_1, m_1 *и* j_2, m_2.

Перечислим тривиальные ограничения на параметры коэффициентов Клебша – Гордана («правила отбора»), нарушение которых приводит к их обращению в нуль.

Для каждой из входящих в коэффициент Клебша – Гордана проекций моментов должно выполняться соотношение:

$$\boxed{\begin{array}{l} j_{1,2} \geqslant |m_{1,2}|; \quad j_{1,2} \pm m_{1,2} \ \text{— целое;} \\ J \geqslant |M|; \quad J \pm M \ \text{— целое} \end{array}} \tag{1.64}$$

Для проекций моментов, входящих в коэффициент Клебша – Гордана, имеет место простое равенство:

$$\boxed{M = m_1 + m_2} \tag{1.65}$$

Ограничение на моменты выглядит сложнее. Прежде всего их сумма обязана быть *целочисленной*, а основное соотношение формулируется следующим образом:

$$\boxed{J = |j_1 - j_2|,\ |j_1 - j_2| + 1\ , \ldots,\ j_1 + j_2 - 1,\ j_1 + j_2} \tag{1.66}$$

или в более краткой форме:

$$|j_1 - j_2| \leqslant J \leqslant j_1 + j_2. \tag{1.67}$$

Невыполнение (1.66) приводит к обращению соответствующего коэффициента Клебша – Гордана в нуль.

Условиям (1.65) и (1.66) можно дать следующую наглядную геометрическую интерпретацию: *моменты, входящие в коэффициент Клебша – Гордана, должны образовывать в плоскости оси* Oz *треугольник*

с целочисленным периметром (см. рис. 1.2.). На сторонах этого треугольника можно построить векторы, удовлетворяющие закону сложения:

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{j}_1 + \boldsymbol{j}_2,$$

поэтому рассмотренный способ построения функции (1.63) иногда называется *векторной моделью сложения моментов*, а условие (1.67) — *условием треугольника* $\triangle(\boldsymbol{j}_1, \boldsymbol{j}_2, \boldsymbol{J})$.

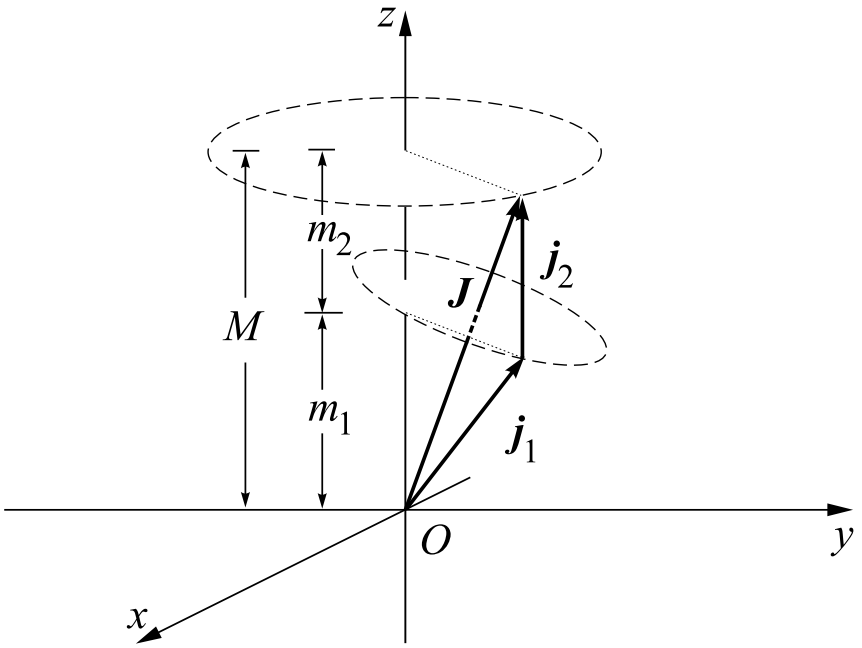

Рис. 1.2.

Основные свойства коэффициентов Клебша – Гордана приведены в приложении А.

Рассмотрим некоторые примеры сложения моментов.

1. Как уже отмечалось, оператор полного момента можно определить и для электрона с орбитальным моментом $\boldsymbol{L}$ и спином $\boldsymbol{s}$: $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{s}}$. В этом случае возможны состояния с определенными значениями квадрата полного момента $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{s}$ и его проекции:

$$\boldsymbol{J}^2 = \hbar^2 j(j+1); \qquad J_z = \hbar m_j.$$

Собственные функции операторов $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ и $\hat{J}_z$ (называемые еще *спин-угловыми функциями*) записываются следующим образом:

$$\Psi_{ljm_j}(\theta,\ \varphi) = \sum_{m_l m_s} C^{jm_j}_{lm_l\frac{1}{2}m_s} Y_{lm_l}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}. \tag{1.68}$$

Легко увидеть, что в этих состояниях определенные значения имеют также квадраты орбитального момента и спина, *но не их проекции.*

В соответствии с условием треугольника (1.66),

$$j = \begin{cases} l \pm \frac{1}{2}, & l \neq 0, \\ \frac{1}{2}, & l = 0. \end{cases}$$

Обозначив $\psi_\pm \equiv \psi_{l,\ l\pm\frac{1}{2},\ m_j}$ и воспользовавшись (1.65), получим явный вид функций для каждого из двух возможных значений j:

$$\psi_+(\theta,\varphi) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\, Y_{lm}(\theta,\varphi) \\ -\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\, Y_{l,m+1}(\theta,\varphi) \end{pmatrix};$$

$$\psi_-(\theta,\varphi) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\, Y_{lm}(\theta,\varphi) \\ \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\, Y_{l,m+1}(\theta,\varphi) \end{pmatrix}.$$

2. В двухэлектронном атоме возможны несколько способов векторного сложения моментов (они также называются *схемами связи*). Наиболее распространенными являются схемы LS и jj. В LS-схеме орбитальные моменты и спины связываются по отдельности: $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{L}_1 + \boldsymbol{L}_2$; $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2$; $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$. В jj-схеме связываются полные моменты электронов: $\boldsymbol{j}_1 = \boldsymbol{L}_1 + \boldsymbol{s}_1$; $\boldsymbol{j}_2 = \boldsymbol{L}_2 + \boldsymbol{s}_2$; $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{j}_1 + \boldsymbol{j}_2$. Рекомендуем самостоятельно выяснить, какие физические величины в данных схемах связи будут иметь определенные значения. Описанная здесь техника может быть распространена и на многоэлектронные атомы. Отметим, что в легких атомах преобладает LS-схема связи моментов, в тяжелых — jj.

1.6.4. Спин-орбитальное взаимодействие

Рассмотрим атом с одним валентным электроном (например, щелочные металлы) в центральном поле $U(r)$. Напомним, что при учете спина электрона стационарные связанные состояния электрона в поле $U(r)$ характеризуются главным n и орбитальным l квантовыми числами, а также проекциями орбитального m_l и спинового m_s моментов. Энергетические уровни $E_{nl}^{(0)}$ вырождены с кратностью $2(2l+1)$.

Учтем взаимодействие спинового магнитного момента электрона с магнитным полем, создаваемым орбитальным движением того же самого электрона (*спин-орбитальное взаимодействие*). Построим оператор этого взаимодействия из общих соображений. Это должен быть скаляр по отношению к поворотам и пространственным отражениям системы координат, составленный из операторов спина $\hat{\boldsymbol{s}}$, импульса $\hat{\boldsymbol{p}}$ и

потенциальной энергии $U(r)$. Поскольку $\hat{\boldsymbol{p}}$ — полярный вектор, а $\hat{\boldsymbol{s}}$ — аксиальный вектор, то единственно возможным скаляром будет

$$\hat{V}_{\rm so} = A\hat{\boldsymbol{s}}[\operatorname{grad} U \times \hat{\boldsymbol{p}}]. \tag{1.69}$$

Константа A может быть найдена только в рамках релятивистской квантовой теории: $A = (2m^2c^2)^{-1}$, где m — масса электрона. Поскольку поле $U(r)$ центральное, имеем:

$$\boxed{\hat{V}_{\rm so} = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r}\frac{{\rm d}U}{{\rm d}r}(\hat{\boldsymbol{s}}\hat{\boldsymbol{L}})} \tag{1.70}$$

Проанализируем гамильтониан валентного электрона с учетом спин-орбитального взаимодействия (1.70):

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\rm so},$$

где $\hat{H}_0$ определено в (1.40). Наличие спин-орбитального взаимодействия приводит к *несохранению проекций орбитального и спинового моментов по отдельности*. Для доказательства достаточно вычислить коммутаторы

$$[\hat{s}_z, (\hat{\boldsymbol{s}}\hat{\boldsymbol{L}})] = {\rm i}\hbar\boldsymbol{e}_z[\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{s}}]; \quad [\hat{L}_z, (\hat{\boldsymbol{s}}\hat{\boldsymbol{L}})] = {\rm i}\hbar\boldsymbol{e}_z[\hat{\boldsymbol{s}} \times \hat{\boldsymbol{L}}],$$

которые не обращаются в нуль. Однако квадраты орбитального, спинового, а также *полного* момента $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}$ и его проекции J_z *будут сохраняться*. Рекомендуем показать это самостоятельно. Поэтому спин-угловые функции валентного электрона удобно выбрать в виде (1.68), т. е. с квантовыми числами j, m_j, l. Обозначим их $\left|(l\tfrac{1}{2})jm_j\right\rangle$.

Будем при расчете энергии учитывать спин-орбитальное взаимодействие по теории возмущений. Нетрудно показать (возводя соотношение $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{s}}$ в квадрат), что

$$(\hat{\boldsymbol{L}}\hat{\boldsymbol{s}}) = \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{L}}^2 - \hat{\boldsymbol{s}}^2),$$

т. е. произведение $(\hat{\boldsymbol{L}}\hat{\boldsymbol{s}})$ *диагонализуется вместе с* $\hat{\boldsymbol{J}}^2$, $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ *и* $\hat{\boldsymbol{s}}^2$. Поэтому в невозмущенном базисе (1.68) оператор (1.70) остается диагональным, что позволяет использовать теорию возмущений для невырожденных уровней. Приведем результат:

$$E_{njl} = E^{(0)}_{nl} + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\left\{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right\}\left\langle\frac{1}{r}\frac{{\rm d}U}{{\rm d}r}\right\rangle. \tag{1.71}$$

Для вычисления радиального интеграла нужно знать радиальные волновые функции. Легко увидеть, что у энергии появляется зависимость

от квантового числа j (полного момента). Поскольку, в соответствии с векторной моделью, j может принимать только два значения $l \pm \dfrac{1}{2}$, учет спин-орбитального взаимодействия приводит к *удвоению* всех подуровней, кроме s-состояния. Расстояние между ними внутри этого *дублета*, как нетрудно показать, равно

$$\frac{\hbar^2(2l+1)}{4mc^2}\left\langle \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right\rangle .$$

Такое расщепление по традиции называется *тонким*, а возникающее при этом усложнение спектра — *тонкой (или мультиплетной) структурой*. В связи с наличием тонкой структуры, спектроскопические символы принято дополнять справа внизу значением j, например, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ и т. д. Напомним, что для s-состояний всегда $j = \frac{1}{2}$.

Тонкое расщепление впервые наблюдалось в атомах натрия на переходе $4p \to 3s$. Эксперимент вместо одной линии зафиксировал дублет из двух близких линий (с длинами волн 5 895,93 Å и 5 889,96 Å), соответствующих переходам из уровней $4p_{1/2}$ и $4p_{3/2}$.

Можно также показать, что величина тонкого расщепления в атомных единицах энергии пропорциональна безразмерному параметру $\alpha = e^2/(\hbar c) \approx 1/137.011$, называемому *постоянной тонкой структуры*.

Наличие мультиплетной структуры атомных уровней является еще одним экспериментальным доказательством наличия спина электрона.

Спин-орбитальное взаимодействие является *релятивистским эффектом*. Его точный учет (без использования теории возмущений) возможен лишь в рамках последовательной релятивистской квантовой теории. В многоэлектронных атомах возникают более сложные релятивистские взаимодействия: «орбита–орбита», «спин–спин», «спин–чужая орбита» и т. д.

В заключении отметим, что наличие магнитного момента у ядра приводит к *сверхтонкому* расщеплению атомных уровней, которое меньше тонкого примерно в 1000 раз.

1.6.5. Аномальный эффект Зеемана

Исследуем эффект Зеемана для случая настолько слабого магнитного поля, что величина зеемановского расщепления (1.49) становится сравнимой с тонким расщеплением уровней. Оператор взаимодействия остается здесь неизменным, т. е. (1.43), но базисные волновые функции следует выбирать в виде (1.68).

Приведем окончательный результат, полученный в первом порядке теории возмущений по величине поля B:

$$E_{nl_jm_j} = E_{nl}^{(0)} - gm_j\Delta, \tag{1.72}$$

где Δ — величина нормального зеемановского расщепления (1.49),

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + \frac{3}{4} - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

— *g-фактор Ланде́.*

Формула (1.72) выражает так называемый сложный (или аномальный) эффект Зеемана. Сравнение с (1.48) показывает, что «аномалия» выражения (1.72) состоит в зависимости величины расщепления от значений полного и орбитального моментов электрона в атоме и более сложной структуре расщепления уровней.

Глава 2.

Системы тождественных частиц

Перейдем теперь к рассмотрению свойств систем, состоящих из одинаковых (тождественных) частиц, т. е. частиц, обладающих одинаковой массой m, зарядом e, спином s и т. д. Примером таких систем могут служить атомы с числом электронов больше или равным двум. Следует отметить принципиальную разницу в определении тождественности частиц в классической и квантовой механике. Действительно, эволюция классической системы однозначно определяется заданием начальных координат и скоростей частиц в некоторый момент времени. Таким образом, пронумеровав частицы в начальный момент времени t_0, так что i-частице соответствует начальная скорость $\boldsymbol{v}_{0,i}$ и координата $\boldsymbol{r}_{0,i}$, мы можем однозначно определить какая из частиц находится в точке $\boldsymbol{r}$ в момент времени t, «проследив» движение частиц вдоль их траекторий. В результате мы видим, что в классической механике, несмотря на одинаковость внутренних характеристик частиц, последние в принципе различимы. В квантовой теории, ввиду отсутствия понятия «траектория», одинаковые частицы в принципе неразличимы.

2.1. Оператор перестановки. Принцип тождественности

Вначале рассмотрим наиболее простые свойства системы тождественных частиц. Пусть число частиц в системе равно N. Обозначим через ξ_i совокупность декартовых координат r_i и спиновой переменной s_{iz}, относящихся к i-й частице: $\xi_i \equiv (\boldsymbol{r}_i, s_{iz})$. Тогда в нерелятивистском пределе гамильтониан системы частиц можно записать в виде:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2m} + U(\xi_i; t) \right\} + \sum_{i>j=1}^{N} \hat{V}(\xi_i, \xi_j), \tag{2.1}$$

где $\hat{\boldsymbol{p}}_i \equiv -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}_i$ — оператор импульса i-й частицы; $U(\xi; t)$ — потенциальная функция частицы во внешнем поле, $\hat{V}(\xi_i, \xi_j)$ — потенциальная энергия взаимодействия между i-й и j-й частицами [1].

[1] Предполагается, что потенциальная энергия симметрична по перестановкам ξ_i и ξ_j: $\hat{V}(\xi_i, \xi_j) = \hat{V}(\xi_j, \xi_i)$.

Так как система состоит из тождественных частиц, то оператор Гамильтона не изменяется при перестановке любой пары «координат» ξ_k и ξ_j. Введем оператор перестановки k-й и j-й частицы (P_{jk}), определяемый соотношением:

$$\hat{P}_{jk}\Psi(\xi_1,\ldots,\xi_j,\ldots,\xi_k,\ldots,\xi_N) \stackrel{\text{def}}{=} \Psi(\xi_1,\ldots,\xi_k,\ldots,\xi_j,\ldots,\xi_N). \quad (2.2)$$

Очевидно, оператор перестановки частиц $\hat{P}_{jk}$ является линейным и самосопряженным оператором (рекомендуем проверить это самостоятельно). Определим собственные значения оператора перестановки. Для этого запишем уравнение:

$$\hat{P}_{jk}\Psi = P\Psi. \quad (2.3)$$

Подействуем на уравнение (2.3) оператором $\hat{P}_{jk}$ повторно. С учетом очевидного равенства $\hat{P}_{jk}^2 = \hat{1}$ получаем, что $P^2 = 1$, следовательно, $P = \pm 1$. Таким образом, действие оператора перестановки определяется умножением волновой функции на $+1$ или -1. Состояния с $P = +1$ называются *симметричными*. Снабдим соответствующие функции индексом s. Для любых j и k, в соответствии с (2.3), будет выполняться соотношение:

$$\boxed{\Psi_s(\xi_1,\ldots,\xi_j,\ldots,\xi_k,\ldots,\xi_N) = \Psi_s(\xi_1,\ldots,\xi_k,\ldots,\xi_j,\ldots,\xi_N)} \quad (2.4)$$

Состояния с $P = -1$ называются *антисимметричными*. Для их обозначения будем использовать индекс a:

$$\boxed{\Psi_a(\xi_1,\ldots,\xi_j,\ldots,\xi_k,\ldots,\xi_N) = -\Psi_a(\xi_1,\ldots,\xi_k,\ldots,\xi_j,\ldots,\xi_N)} \quad (2.5)$$

Математически инвариантность гамильтониана по отношению к перестановке пары частиц выражается в виде равенства нулю коммутатора оператора $\hat{P}_{jk}$ с оператором Гамильтона $\hat{H}$:

$$\boxed{[\hat{P}_{jk}, \hat{H}] = 0} \quad (2.6)$$

Так как оператор перестановки не зависит от времени, то используя соотношение (2.6), получим:

$$\frac{\widehat{\mathrm{d}P_{jk}}}{\mathrm{d}t} = 0, \quad (2.7)$$

т. е. *в системе тождественных частиц перестановочная симметрия волновой функции сохраняется*. Соотношение (2.7) выражает *принцип тождественности*: в системах тождественных частиц реализуются

только такие состояния, волновые функции которых при всевозможных перестановках координат частиц либо не изменяются, либо меняют знак.

В заключении сформулируем правило выбора знака перестановочной симметрии, определяемое *значением спина частицы*. Напомним, что если спин частиц является целым, то такие частицы называются частицами Бозе (или бозонами); частицы с полуцелым спином называются частицами Ферми (или фермионами). Симметрия волновой функции системы тождественных частиц устанавливается *теоремой Людерса–Паули* [2], которая утверждает, что *волновая функция системы бозонов симметрична, а волновая функция системы фермионов антисимметрична по отношению к перестановке любой пары пространственных и спиновых переменных*. Квантовые статистические ансамбли таких частиц подчиняются соответственно статистикам *Бозе–Эйнштейна* или *Ферми–Дирака*.

2.2. Симметричные и антисимметричные волновые функции

В ходе решения многочастичного уравнения Шредингера может получиться так, что полученное решение $\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_N)$ не обладает какой-либо определенной перестановочной симметрией. В этом случае приходится дополнительно симметризовать волновую функцию. Отметим, что в силу (2.6), волновая функция $\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_N)$ с попарно переставленными «координатами» ξ_i, также является решением уравнения Шредингера. Тогда, очевидно, процесс дополнительной симметризации волновой функции сводится к отысканию соответствующей линейной комбинации (симметричной или антисимметричной по перестановкам ξ_i), составленной из функций Ψ с попарно переставленными «координатами» ξ_i.

Рассмотрим вначале духчастичную волновую функцию $\Psi(\xi_1, \xi_2)$. В этом случае нетрудно составить такую линейную комбинацию, которая определяет симметричную (антисимметричную) волновую функцию:

$$\Psi_s(\xi_1, \xi_2) = C_s\{\Psi(\xi_1, \xi_2) + \Psi(\xi_2, \xi_1)\};$$
$$\Psi_a(\xi_1, \xi_2) = C_a\{\Psi(\xi_1, \xi_2) - \Psi(\xi_2, \xi_1)\},$$

где C_s и C_a — нормировочные константы. Мы видим, что при построении антисимметричной волновой функции, волновая функция с пере-

[2] Отметим, что последовательное доказательство теоремы Людерса–Паули возможно только в рамках квантовой теории поля.

ставленными «координатами» входит с обратным знаком, в то время как симметричная волновая функция определяется комбинацией функций с одинаковым знаком.

Рассмотрим более общий случай, когда число частиц N произвольно. Пронумеруем все возможные перестановки [3] координат ξ_i таким образом, что четной (нечетной) перестановке соответствует четный (нечетный) номер. Обозначим функцию, аргументы которой образуют ν-ю перестановку координат ξ_i, как $\hat{P}_\nu\Psi(\xi_1,\ldots,\xi_N)$. В этом случае симметричную (антисимметричную) волновую функцию можно представить в виде:

$$\Psi_s(\xi_1,\ldots,\xi_N) = C_s\sum_\nu \hat{P}_\nu\Psi(\xi_1,\ldots,\xi_N), \tag{2.8}$$

$$\Psi_a(\xi_1,\ldots,\xi_N) = C_a\sum_\nu (-1)^\nu\hat{P}_\nu\Psi(\xi_1,\ldots,\xi_N). \tag{2.9}$$

Действительно, при действии оператором $\hat{P}_{j,k}$ четная перестановка переходит в нечетную и обратно, тогда как из (2.8) и (2.9) следует, что функция Ψ_s (Ψ_a) не меняет (меняет) знак. Нормировочные множители C_a, C_s полностью определяются структурой функции $\Psi(\xi_1,\ldots,\xi_N)$.

Если гамильтониан не действует на спиновые переменные, то волновая функция факторизуется на пространственную (Φ) и спиновую ($\mathcal{S}$) функцию:

$$\Psi_s(\xi_1,\ldots,\xi_N) = \Phi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)\mathcal{S}(s_{z1},\ldots,s_{zN}). \tag{2.10}$$

В этом случае функции Φ и χ симметризуются (антисимметризуются) так, чтобы полная функция Ψ имела требуемую симметрию. В частности, антисимметричную функцию Ψ можно получить двумя способами:

$$\Psi_a(\xi_1,\ldots,\xi_N) = \Phi_s(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)\mathcal{S}_a(s_{z1},\ldots,s_{zN}) \tag{2.11}$$

или

$$\Psi_a(\xi_1,\ldots,\xi_N) = \Phi_a(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)\mathcal{S}_s(s_{z1},\ldots,s_{zN}). \tag{2.12}$$

Функции Φ_a,Φ_s и $\mathcal{S}_a$,$\mathcal{S}_s$ получаются из Φ и χ по формулам, аналогичным (2.8), (2.9). Нетрудно найти структуру и для симметричной функции Ψ_s (выполнить самостоятельно!)

[3] Напомним, что число всех возможных перестановок равно $N!$.

2.3. Системы невзаимодействующих тождественных частиц. Принцип Паули

Рассмотрим систему N невзаимодействующих частиц (электронов). В этом случае гамильтониан системы можно представить в виде:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(\xi_i), \tag{2.13}$$

где $\hat{h}(\xi_i)$ — гамильтониан i-й частицы, ξ_i — ее координата. Ниже ограничимся стационарным случаем. Будем полагать, что собственные функции и собственные значения гамильтониана $\hat{h}$ известны. Тогда, для i-й частицы имеем:

$$\hat{h}(\xi_i)\varphi_{\alpha_i}(\xi_i) = \varepsilon_i \varphi_{\alpha_i}(\xi_i), \tag{2.14}$$

где α_i — полный набор квантовых чисел, характеризующих состояние φ_{α_i} (например, n, l, m_l, m_s или n, l, j, m_j); *одночастичные волновые функции* $\varphi_{\alpha_i}(\xi_i)$, как принято в случае связанного состояния, нормированы на единицу. Тогда решение стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_N) = E\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_N) \tag{2.15}$$

с гамильтонианом (2.13) можно представить в виде произведения одночастичных функций $\varphi_{\alpha_i}(\xi_i)$ (см. (2.14)):

$$\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_N) = \varphi_{\alpha_1}(\xi_1) \ldots \varphi_{\alpha_N}(\xi_N). \tag{2.16}$$

Тогда энергия полной системы E определяется суммой энергий одночастичных состояний ε_i:

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i. \tag{2.17}$$

Решение (2.16) не обладает какой-либо симметрией по отношению к перестановкам координат ξ_i, в этом случае требуется дополнительная симметризация волновой функции. В соответствии с (2.9), антисимметричная волновая функция имеет вид:

$$\Psi_a(\xi_1, \ldots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \hat{P}_{\nu} \varphi_{\alpha_1}(\xi_1) \ldots \varphi_{\alpha_N}(\xi_N), \tag{2.18}$$

что также эквивалентно *детерминанту Слэтера* [4]:

[4] Нормировочный множитель в (2.19) можно вычислить по формулам комбинаторики. Действительно, N занятых фермионных состояний можно перенумеровать $N!$ различными способами.

$$\Psi_a(\xi_1,\ldots,\xi_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_{\alpha_1}(\xi_1) & \varphi_{\alpha_1}(\xi_2) & \ldots & \varphi_{\alpha_1}(\xi_N)\\ \varphi_{\alpha_2}(\xi_1) & \varphi_{\alpha_2}(\xi_2) & \ldots & \varphi_{\alpha_2}(\xi_N)\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \varphi_{\alpha_N}(\xi_1) & \varphi_{\alpha_N}(\xi_2) & \ldots & \varphi_{\alpha_N}(\xi_N)\end{vmatrix}. \qquad (2.19)$$

Из анализа (2.19) следует *принцип Паули: в системе тождественных фермионов в каждом одночастичном состоянии может находиться не более одной частицы.* Действительно, если, например, $\alpha_1=\alpha_2$, то в (2.19) возникают две одинаковые строки и волновая функция тождественно обращается нуль.

Симметричная волновая функция получается из (2.16) с помощью (2.8):

$$\Psi_s(\xi_1,\ldots,\xi_N)=\sqrt{\frac{N_1!N_2!\ldots N_N!}{N!}}\sum_{\nu}\hat{P}_\nu\varphi_1(\xi_1)\ldots\varphi_N(\xi_N). \qquad (2.20)$$

В системе тождественных бозонов *отсутствует ограничение на число частиц N_i в заданном одночастичном состоянии* $\varphi_{\alpha_i}(\xi_{\alpha_i})$, т. е. $0\leqslant N_i\leqslant N$. Сумма в правой части (2.20) иногда называется *перманентом*, который отличается от детерминанта в (2.19) заменой всех «$-$» на «$+$».

Если взаимодействием между частицами пренебречь нельзя, т. е. гамильтониан нельзя представить в виде (2.13), то в этом случае понятие одночастичного состояния ввести нельзя, а многочастичную волновую функцию нужно искать из уравнения (2.15). В этом случае можно говорить лишь о состоянии системы в целом. Тем не менее, *перестановочная симметрия по-прежнему будет сохраняться.* В частности, принцип Паули для таких систем формулируется как требование антисимметрии волновой функции Ψ_a по отношению к перестановке любой пары координат (пространственных и спиновых).

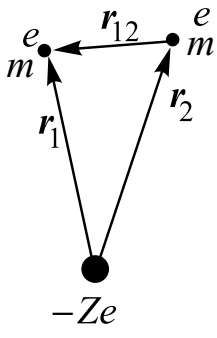

Рис. 2.1.

2.4. Теория атома гелия и гелиеподобных ионов

Атом гелия (He), второй атом периодической системы, является наиболее простым из многоэлектронных атомов. Однако уже на нем, в отличие от водорода, классическая механика потерпела полный крах.

Попытки рассчитать его энергию классическими методами (с учетом квантовых постулатов Бора) привели к выводу о невозможности применения классической механики к атомным системам с двумя и бóльшим числом электронов. Современная же квантовая теория не встречает принципиальных трудностей в исследовании таких объектов. Вычислительные трудности весьма значительны, что не позволяет получить наблюдаемые характеристики атома гелия в замкнутой аналитической форме, не говоря уже о более сложных атомах. Поэтому в настоящей лекции будут развиты некоторые приближенные методы исследования реальных двухэлектронных систем и с их помощью получена структура энергетического спектра не только в атоме гелия (с зарядовым числом ядра $Z = 2$), но и в двухэлектронных *гелиеподобных ионах*: Li^+ ($Z = 3$), Be^{2+} ($Z = 4$) и др.

2.4.1. Гамильтониан и волновые функции

Рассмотрим гелиеподобный ион с зарядом ядра $Z|e|$. Пренебрегая взаимодействиями, связанными со спином частиц, оператор Гамильтона имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_1^{(0)} + \hat{H}_2^{(0)} + \hat{V}, \tag{2.21}$$

где

$$\hat{H}_i^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i},$$

m — масса электрона, $\boldsymbol{r}_i$ — радиус-вектор i-го электрона (рис. 2.1), отсчитываемый от силового центра (точечного ядра). Слагаемое $\hat{V}$ в (2.21) соответствует кулоновскому отталкиванию электронов:

$$\hat{V} = \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} = \frac{e^2}{r_{12}}. \tag{2.22}$$

Будем искать решения стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.23}$$

с гамильтонианом (2.21).

Поскольку гамильтониан (2.21) не действует на спиновые переменные электронов, волновую функцию можно представить в виде произведения пространственной и спиновой функций (см. (2.10)):

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, s_{1z}; \boldsymbol{r}_2, s_{2z}) = \Phi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\mathcal{S}(s_{1z}, s_{2z}). \tag{2.24}$$

В соответствии с принципом тождественности и принципом Паули, *двухчастичная* волновая функция Ψ должна быть *антисимметричной*

по отношению к одновременной перестановке пространственных ($\boldsymbol{r}_1$,$\boldsymbol{r}_2$) и спиновых (s_{1z},s_{2z}) координат электронов:

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, s_{1z}; \boldsymbol{r}_2, s_{2z}) = -\Psi(\boldsymbol{r}_2, s_{2z}; \boldsymbol{r}_1, s_{1z}). \tag{2.25}$$

Выполнение такого соотношения можно обеспечить двумя возможными способами:

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, s_{1z}; \boldsymbol{r}_2, s_{2z}) = \Phi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\mathcal{S}_{\mp}(s_{1z}, s_{2z}), \tag{2.26}$$

где знак «+» означает симметрию, а «−» — антисимметрию функции относительно перестановки $1 \rightleftarrows 2$.

Двухэлектронную спиновую функцию $\mathcal{S}_{\pm}(s_{1z}, s_{2z})$ можно представить в виде произведения двух одночастичных спиновых функций $\chi_{\pm}(s_z) \equiv \chi_{m_s}(s_z)$, где $m_s = \pm\frac{1}{2}$ — квантовое число, связанное с проекцией спина $\pm\frac{1}{2}\hbar$ на выделенное направление, а s_z — спиновая переменная. Но обычное произведение вида $\chi_{m_{1s}}(s_{1z})\chi_{m_{2s}}(s_{2z})$ в общем случае не обладает требуемой перестановочной симметрией относительно спиновых переменных s_{1z} и s_{2z}, поэтому из таких произведений необходимо составить правильно симметризованные комбинации.

Антисимметричная относительно перестановки $s_{1z} \rightleftarrows s_{2z}$ комбинация составляется единственно возможным способом (см.(2.19)):

$$\mathcal{S}_{-}(s_{1z}, s_{2z}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{+}(s_{1z})\chi_{-}(s_{2z}) - \chi_{+}(s_{2z})\chi_{-}(s_{1z})\right]. \tag{2.27}$$

На основе векторной модели сложения спинов $\boldsymbol{s}_1$ и $\boldsymbol{s}_2$ можно показать, что функция (2.27) задает состояние с *антипараллельными* спинами и нулевым полным спином (рис. 2.2.). В самом деле,

$$(\hat{\boldsymbol{s}}_1 + \hat{\boldsymbol{s}}_2)^2\mathcal{S}_{-}(s_{1z}, s_{2z}) = 0; \quad (\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z})\mathcal{S}_{-}(s_{1z}, s_{2z}) = 0.$$

Если связать с квадратом полного спина $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2$ квантовое число $S = 0, 1$ ($(\boldsymbol{S}^2)_S = \hbar^2 S(S+1)$), а с его проекцией — квантовое число $M_S = -S, -S+1, \ldots, S$ ($(S_z)_{M_S} = \hbar M_S$), то в случае парагелия $S = M_S = 0$. Поэтому состояния парагелия *синглетны*, то есть соответствуют одной наблюдаемой проекции спина: $S_z = 0$. (Отметим, что атом гелия в состояниях с полным спином равным нулю часто называют *парагелием*).

Симметричная спиновая функция представляется тремя возможными комбинациями (см.(2.20)):

$$\mathcal{S}_{+,\pm1}(s_{1z}, s_{2z}) = \chi_{\pm}(s_{1z})\chi_{\pm}(s_{2z}), \tag{2.28}$$

$$\mathcal{S}_{+,0}(s_{1z}, s_{2z}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{+}(s_{1z})\chi_{-}(s_{2z}) + \chi_{+}(s_{2z})\chi_{-}(s_{1z})\right]. \tag{2.29}$$

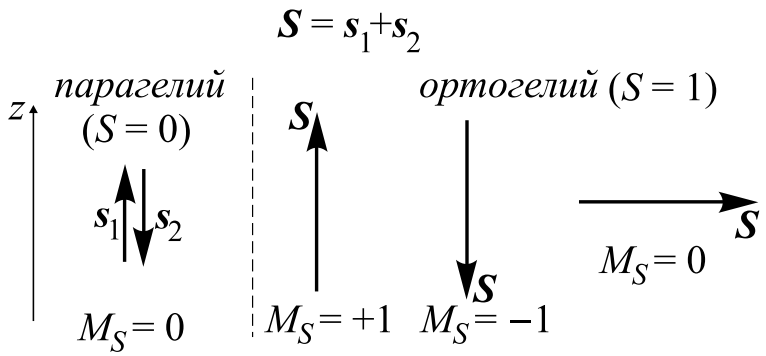

Рис. 2.2.

Они определяют состояния системы с полным спином $S = 1$ и $M_S = \pm 1, 0$ соответственно (рис. 2.2). Это можно проверить по аналогии с парагелием. Поскольку число возможных значений $S_z = \pm\hbar, 0$ равно трем, такие состояния атома гелия *триплетны* по величине S_z. Атом гелия в состояниях с полным спином равным единице называют *ортогелием.*

Отметим, что отсутствие спиновых переменных в гамильтониане (2.21) позволяет опустить спиновую функцию $\mathcal{S}_{\mp}(s_{1z}, s_{2z})$ в уравнении (2.23):

$$\hat{H}\Phi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = E\Phi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2). \tag{2.30}$$

Тем не менее, значение полного спина будет сказываться на выборе симметрии решения уравнения (2.30) по отношению к перестановкам пространственных координат.

Точное аналитическое решение уравнения Шредингера (2.30) невозможно из-за наличия кулоновского межэлектронного взаимодействия, оператор которого $\hat{V}$ содержит 6 неразделенных пространственных переменных (декартовых координат векторов $\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$). Приближенное решение (2.30) удобно искать по аналогии со спиновыми функциями (2.27)–(2.29) в виде симметризованных должным образом произведений одночастичных функций $\psi_\alpha(\boldsymbol{r})$ с некоторыми квантовыми числами α (одночастичное приближение). Сделаем также дополнительное предположение о движении каждого электрона в некотором эффективном центральном поле, создаваемом ядром и вторым электроном, что позволяет рассматривать α как совокупность главного n, орбитального l и магнитного m_l квантовых чисел (приближение центрального поля). Таким образом, для обозначения конфигураций атома гелия можно использовать наборы водородных спектроскопических символов: $1s^2$, $1s\,2s$, $1s\,2p$ и т. д.

В качестве нулевого приближения выбирается оператор Гамильтона двух невзаимодействующих частиц:

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_1^{(0)} + \hat{H}_2^{(0)}, \tag{2.31}$$

а волновые функции ψ_α соответствуют водородоподобным волновым функциям. В соответствии с параграфом 2.3, значение энергии невзаимодействующих частиц определяется соответственно:

$$E^{(0)} = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2}, \tag{2.32}$$

где

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2}{2n^2} E_a$$

— энергия водородоподобного иона, $E_a = e^2/a_0 = 27{,}24$ эВ — атомная единица энергии, $a_0 = \hbar^2/(me^2) = 0{,}529 \cdot 10^{-10}$ м — атомная единица длины (боровский радиус). Исследуем основное и возбужденные состояния гелиеподобного иона по отдельности.

2.4.2. Основное состояние

Напомним вначале общие свойства основного состояния. Прежде всего, основное состояние характеризуется наименьшим значением энергии и невырождено. Как можно видеть из формулы (2.32), невозмущенная энергия E_0 минимальна при $n_1 = n_2 = 1$, а соответствующая двухчастичная координатная волновая функция «нулевого» приближения имеет вид [5]:

$$\Phi_{1s^2}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \psi_{1s}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{1s}(\boldsymbol{r}_2), \tag{2.33}$$

где

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \exp\left[-\frac{Zr}{a_0}\right] \tag{2.34}$$

— волновая функция водородоподобного иона в $1s$-состоянии. Заметим, что полная волновая функция остается неизменной при перестановке $\boldsymbol{r}_1 \rightleftarrows \boldsymbol{r}_2$. Тогда, в соответствии с (2.26), спиновая функция для (2.33) должна быть антисимметричной, что соответствует парагелию. Таким образом, основное состояние гелиеподобного иона в одночастичном приближении имеет конфигурацию $1s^2$ и относится к семейству *парагелия*, а его энергия в «нулевом» приближении равна $-Z^2 E_a$ (см. (2.32)).

[5] Отметим, что в сделанном приближении электроны движутся независимо друг от друга.

Рассматривая межэлектронное взаимодействие как возмущение, определим поправку к энергии системы в нулевом приближении с помощью стационарной теории возмущений. В первом порядке теории возмущений имеем:

$$\Delta E_{1s^2} = Q_0 = e^2 \left\langle \Psi_{1s^2} \right| r_{12}^{-1} \left| \Psi_{1s^2} \right\rangle = \\ = e^2 \iint |\psi_{1s}(\boldsymbol{r}_1)|^2 r_{12}^{-1} |\psi_{1s}(\boldsymbol{r}_2)|^2 \, \mathrm{d}^3 r_1 \, \mathrm{d}^3 r_2. \quad (2.35)$$

(Оператор (2.22) не действует на спиновые переменные, и поэтому спиновый множитель дает единицу в силу условия нормировки: $\mathcal{S}^\dagger \mathcal{S} = 1$). Как следует из явного вида поправки (2.35), последняя определяется энергией электростатического (кулоновского) взаимодействия между зарядами, распределенными в пространстве с плотностью $e|\psi_{1s}(\boldsymbol{r})|^2$.

Вычисление интеграла в (2.35) рекомендуется выполнить на практическом занятии (см. [2]). Приводим окончательный результат:

$$Q_0 = \frac{5}{8} Z E_a, \\ E_{1s^2} = -E_a \left(Z^2 - \frac{5}{8} Z \right). \quad (2.36)$$

Таким образом, учет кулоновского взаимодействия «приподнимает» энергетический уровень основного состояния, что связано с кулоновским отталкиванием электронов. С ростом Z эффективное расстояние между электронами уменьшается, поскольку они сильнее притягиваются к ядру, поэтому энергия кулоновского отталкивания между ними возрастает, причем линейно по Z. В то же время невозмущенная энергия связи пропорциональна Z^2, так что *относительный* вклад кулоновского отталкивания с ростом Z *уменьшается*, обеспечивая повышение точности результата теории возмущений. Значительно точнее оказываются результаты, полученные вариационным методом (также рекомендуется выполнить на практическом занятии — см. [2]):

$$E_{1s^2} = -E_a \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 = -E_a (Z^*)^2, \quad (2.37)$$

где $Z^* = Z - \frac{5}{16}$ — *эффективный заряд ядра*. Отметим, что вариационная волновая функция по форме совпадает с выражением (2.33) с той лишь разницей, что $Z \to Z^*$. В этом случае введенный эффективный заряд означает, что каждый электрон частично экранирует ядро от другого электрона.

Сравним первые потенциалы ионизации $I = E_{1s^2} - \varepsilon_{1s}$, найденные по формулам (2.36) и (2.37) для основных состояний различных двухэлектронных ионов, с экспериментальными значениями. Данные приведены в таблице.

	I, эВ			
	He	Li^+	Be^{++}	C^{4+}
По теории возмущений (2.36)	20.4	71.4	150	388
Вариационным методом (2.37)	23.1	74.0	152	391
Экспериментальное значение	24.5	75.6	153.6	393

Видно, что потенциалы, найденные по теории возмущений для малых Z, заметно отличаются от экспериментальных значений. Действительно, в этом случае потенциальные энергии взаимодействия электронов с ядром и друг с другом оказываются сравнимыми, и использование теории возмущений будет, вообще говоря, незаконным.

2.4.3. Возбужденные состояния

Среди всех возбужденных состояний гелиеподобного иона устойчивыми являются $1s\,nl$ $(n > 1)$. Поэтому ограничимся следующими пространственными волновыми функциями:

$$\Phi_{\alpha_1\alpha_2,\pm}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{\psi_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2) \pm \psi_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_1)}{\sqrt{2}}, \tag{2.38}$$

где $\alpha_1 \equiv 1\,0\,0$, $\varkappa_2 \equiv n\,l\,m_l$. Функции (2.38) могут быть как симметричными, так и антисимметричными относительно перестановки $1 \leftrightarrows 2$. Спиновая функция, в соответствии с (2.26), обладает противоположной симметрией. Поэтому возбужденные состояния могут относиться как к пара-, так и к ортогелию.

В случае *парагелия* поправка к энергии системы невзаимодействующих частиц в первом порядке теории возмущений имеет вид:

$$\Delta E^{(+)}_{\alpha_1\alpha_2} = e^2 \iint \Phi^*_{\alpha_1\varkappa_2,+}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, r_{12}^{-1} \Phi_{\alpha_1\varkappa_2,+}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, \mathrm{d}^3 r_1\, \mathrm{d}^3 r_2.$$

Преобразования этого интеграла рекомендуется выполнить на практическом занятии (см. также [2]), поэтому приведем только окончательный результат:

$$\Delta E^{(+)}_{\alpha_1\alpha_2} = Q + A. \tag{2.39}$$

Здесь

$$Q = e^2 \iint |\psi_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)|^2 r_{12}^{-1} |\psi_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2)|^2 \,\mathrm{d}^3 r_1 \,\mathrm{d}^3 r_2 \tag{2.40}$$

— энергия кулоновского отталкивания электронов в одночастичных состояниях α_1 и α_2 (как и в случае основного состояния);

$$A = e^2 \iint \psi^*_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1) \psi^*_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2)\, r_{12}^{-1} \psi_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_2) \psi_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_1) \,\mathrm{d}^3 r_1 \,\mathrm{d}^3 r_2 \tag{2.41}$$

— энергия *обменного* взаимодействия. Оно не имеет классического аналога и обусловлено специфической квантовой корреляцией в движении обоих электронов: каждый электрон с некоторой вероятностью занимает то состояние ψ_{α_1}, то ψ_{α_2}. Оба слагаемых полностью определяются одночастичными конфигурациями α_1, α_2.

Аналогичная поправка в случае *ортогелия* может быть записана в виде:

$$\Delta E^{(-)}_{\alpha_1\alpha_2} = e^2 \iint \Phi^*_{\alpha_1\alpha_2,-}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, r_{12}^{-1} \Phi_{\alpha_1\alpha_2,-}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \,\mathrm{d}^3 r_1 \,\mathrm{d}^3 r_2,$$

и после преобразований принимает вид:

$$\Delta E^{(-)}_{\alpha_1\alpha_2} = Q - A. \tag{2.42}$$

Слагаемые Q и A определяются соответственно выражениями (2.40) и (2.41). Напомним, что уровни ортогелия вырождены по величине S_z. Учет спин-орбитального взаимодействия позволяет снять данное вырождение и получить *триплетную* структуру уровней ортогелия, наблюдаемую экспериментально.

Чтобы объяснить различие энергий орто- и парагелия, обратимся к виду функции (2.38). В парасостояниях $\Phi_+(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}) \not\equiv 0$, и электроны могут находиться на любом расстоянии друг от друга. В ортосостояниях наоборот $\Phi_-(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}) \equiv 0$, т. е. электроны не могут находиться достаточно близко друг к другу. Поэтому во втором случае, когда электроны находятся, в среднем, дальше друг от друга, энергия их кулоновского отталкивания будет меньше, чем в первом. Эта разность энергий

$$\Delta = E^{(+)}_{\alpha_1\alpha_2} - E^{(-)}_{\alpha_1\alpha_2} = 2A$$

может быть измерена и является ярким экспериментальным подтверждением действия принципа тождественности. Структура возбужденных уровней гелиеподобного иона представлена на рис. 2.3. Различие между энергиями орто- и парагелия в одних и тех же одночастичных конфигурациях обусловлено исключительно особенностями электронных корреляций в зависимости от ориентации спинов электронов.

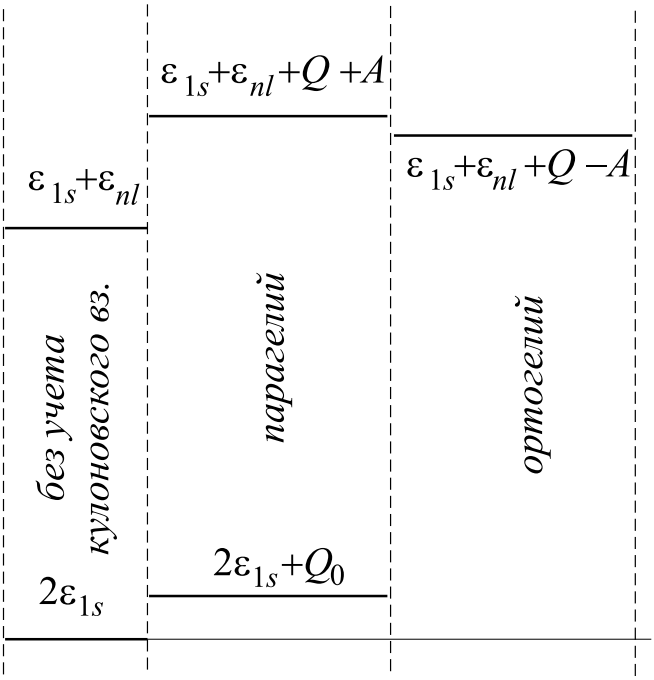

Рис. 2.3.

Если бы вместо $\Phi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ было использовано несимметризованное произведение $\psi_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2)$, то $A = 0$.

Обратим внимание на возникающую зависимость энергий возбужденных состояний от одночастичного орбитального квантового числа l (через Q и A). Ее причиной является экранирование кулоновского поля ядра зарядом электрона-партнера.

Поскольку операторы электрических переходов (вероятности переходов магнитного типа в нерелятивистском приближении сильно подавлены) не действуют на спиновые переменные, *все излучательные переходы (даже спонтанные!) между орто- и парасостояниями запрещены.* Поэтому ортогелий с наименьшей энергией будет существовать достаточно долго, не переходя в основное состояние (парагелий). Такие состояния называются *метастабильными.* Они могут распадаться только в том случае, если происходит столкновение с каким-либо третьим электроном, приводящее к обмену спиновыми состояниями с одним из электронов гелия. Время жизни метастабильных состояний исчисляется месяцами.

В заключение отметим, что деление взаимодействий на кулоновское и обменное весьма условно и удобно лишь для интерпретации результатов. Природа обоих взаимодействий одна и та же — кулоновское отталкивание электронов.

2.5. Сложные атомы. Метод Хартри

Перейдем к рассмотрению приближенных методов вычисления энергетических состояний атомов, содержащих два электрона и более. Пренебрегая релятивистскими эффектами, гамильтониан атома в системе координат, связанной с ядром атома, можно записать в виде:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(\boldsymbol{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}, \tag{2.43}$$

где

$$\hat{h}(\boldsymbol{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \boldsymbol{\nabla}_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \tag{2.44}$$

— гамильтониан i-го электрона в поле ядра с зарядом $Z|e|$; $\boldsymbol{r}_i$ — координата i-го электрона; $\boldsymbol{\nabla}_i^2$ — оператор Лапласа в пространстве координат $\boldsymbol{r}_i$; $r_{ij} \equiv |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|$ — расстояние между i-м и j-м электронами. Для вычисления энергии основного состояния атома удобно использовать вариационный метод. Напомним кратко основные моменты вариационного подхода (подробности см. в главе 3 второй части курса лекций): 1) приближенная (нормированная на единицу) волновая функция обеспечивает минимум функционала

$$J = \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, \mathrm{d}\xi = 0, \quad \int |\Psi|^2 \, \mathrm{d}\xi = 1,^{6}$$

что эквивалентно обращению в нуль вариации функционала J

$$\delta J = \delta \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, \mathrm{d}\xi = 0; \tag{2.45}$$

2) энергия системы определяется значением J, вычисленным с полученной вариационной волновой функцией. Отметим также, что если вид пробной функции $\Psi(\xi)$ не задан, то из уравнения (2.45) следует уравнение на волновую функцию. Успех вариационного метода зависит от выбора пробной функции Ψ.

Выберем пробную функцию в виде *простого произведения одночастичных функций*:

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = \varphi_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1) \ldots \varphi_{\alpha_N}(\boldsymbol{r}_N). \tag{2.46}$$

Отметим, что выбор пробной функции в виде (2.46) автоматически означает пренебрежение корреляционными эффектами в движении

[6] ξ — совокупность координат всех электронов.

атомных электронов. Действительно, в случае (2.46) плотность вероятности местоположения i-й частицы никаким образом не влияет на волновую функцию j-й частицы, т. е. движение i-й частицы никак не коррелировано с движением j-й частицы. Спиновый множитель здесь опущен, поскольку нерелятивистский гамильтониан (2.43) не действует на спиновые переменные. Кроме того, функция (2.46) не обладает определенной перестановочной симметрией относительно пространственных координат. Тем не менее, ввиду простой структуры функции (2.46), мы воспользуемся ею для уяснения общей идеи метода расчета свойств многоэлектронных атомов.

Энергетический функционал J в (2.45) с функцией (2.46) принимает вид:

$$J = \sum_{i=1}^{N} \int \varphi^*_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)\,\mathrm{d}^3 r_i + \\ + \frac{e^2}{2}\sum_{i\neq j}^{N} \varphi^*_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)\varphi^*_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)\,\frac{1}{r_{ij}}\,\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)\varphi_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)\,\mathrm{d}^3 r_i\,\mathrm{d}^3 r_j, \quad (2.47)$$

где было использовано условие нормировки одночастичных функций $\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)$ на единицу. Следует отметить, что условие нормировки φ_{α_k} на единицу является дополнительным к вариационному условию (2.45), так что задача определения функций $\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)$ сводится к задаче поиска безусловного экстремума функционала

$$\tilde{J} = J - \sum_i \varepsilon_i \int |\varphi^*_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)|^2\,\mathrm{d}^3 r_i,$$

где ε_i — неопределенный множитель Лагранжа.

Получим дифференциальные уравнения для одночастичных функций, вычислив вариацию функционала (2.5.) при варьировании вида (или формы) одночастичных функций $\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)$:

$$\delta\tilde{J} = \sum_{i=1}^{N} \int \delta\varphi^*_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)\left[\hat{h}(\boldsymbol{r}_i) - \varepsilon_i\right]\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)\,\mathrm{d}^3 r_i + \\ + \frac{e^2}{2}\sum_{i\neq j}^{N} \iint \delta\varphi^*_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)\varphi^*_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)\,\frac{1}{r_{ij}}\,\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)\varphi_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)\,\mathrm{d}^3 r_i\,\mathrm{d}^3 r_j + \\ + \frac{e^2}{2}\sum_{i\neq j}^{N} \iint \varphi^*_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)\delta\varphi^*_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)\frac{1}{r_{ij}}\,\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)\varphi_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)\,\mathrm{d}^3 r_i\,\mathrm{d}^3 r_j + \ldots, \quad (2.48)$$

где «...» обозначает аналогичные вариационные слагаемые, но для функций $\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)$. Меняя порядок суммирования в последней строчке соотношения (2.48), получим:

$$\delta\tilde{J} = \sum_{i=1}^{N} \int \delta\varphi^*_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i) \left\{ \left[\hat{h}(\boldsymbol{r}_i) + e^2 \sum_{j\neq i}^{N} \int \varphi^*_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)\, \mathrm{d}^3 r_j - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \varepsilon_i \right] \varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i) \right\} \mathrm{d}^3 r_i + \ldots = 0. \quad (2.49)$$

Для того чтобы вариация $\delta\tilde{J}$ обращалась в нуль при произвольных вариациях функций $\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)$, необходимо и достаточно обращения в нуль выражения в фигурных скобках в (2.49):

$$\left\{ \hat{h}(\boldsymbol{r}_i) + e^2 \sum_{j\neq i}^{N} \int \frac{|\varphi_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)|^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \mathrm{d}^3 r_j \right\} \varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i), \quad i = 1, \ldots, N. \quad (2.50)$$

Уравнения (2.50) называются *уравнениями Хартри*. Особенностью уравнений Хартри является их нелинейность относительно функций $\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)$. Интересно отметить, что общее уравнение Шредингера на функцию $\Psi(\xi)$ является тем не менее линейным. Система (2.50) представляет собой систему N нелинейных интегро-дифференциальных уравнений, которая может быть решена лишь приближенно. С хорошей точностью такое решение может быть получено с помощью следующей итерационной схемы, позволяющей свести задачу к решению системы линейных дифференциальных уравнений. В качестве начальных функций $\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)$ (функций «нулевого приближения») выбираются решения уравнения

$$\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)\varphi^{(0)}_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon^{(0)}_i \varphi^{(0)}_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i), \quad i = 1, \ldots, N. \quad (2.51)$$

Затем с помощью функций $\varphi^{(0)}_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)$ вычисляется член, определяющий взаимодействие между электронами:

$$V^{(0)}(\boldsymbol{r}_i) = e^2 \sum_{j\neq i}^{N} \int \frac{|\varphi^{(0)}_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)|^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \mathrm{d}^3 r_j, \quad (2.52)$$

после чего находится решение «линеаризованного» уравнения:

$$[\hat{h}(\boldsymbol{r}_i) + V^{(0)}(\boldsymbol{r}_i)]\varphi^{(1)}_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon^{(1)}_i \varphi^{(1)}_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i), \quad i = 1, \ldots, N. \quad (2.53)$$

Далее аналогичные действия выполняются с функцией $\varphi^{(1)}_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)$ и т. д.

Таким образом, на l-й итерации ($l > 0$) волновые функции определяются из уравнения:

$$[\hat{h}(\boldsymbol{r}_i) + V^{(l-1)}(\boldsymbol{r}_i)]\varphi_{\alpha_i}^{(l)}(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_i^{(l)}\varphi_{\alpha_i}^{(l)}(\boldsymbol{r}_i), \quad i = 1, \ldots, N, \tag{2.54}$$

где

$$V^{(l-1)}(\boldsymbol{r}_i) = e^2 \sum_{j \neq i}^{N} \int \frac{|\varphi_{\alpha_j}^{(l-1)}(\boldsymbol{r}_j)|^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \, \mathrm{d}^3 r_j. \tag{2.55}$$

Итерационный процесс (2.54), как правило, сходится. Для улучшения сходимости можно модифицировать нулевое приближение, так или иначе изменяя $\hat{h}(\boldsymbol{r})$ в уравнении (2.51). Каждый раз после выполнения очередного шага (2.54) функцию $\varphi_{\alpha_k}^{(l)}(\boldsymbol{r})$ необходимо нормировать на единицу. Итерационный процесс прекращается при выполнении условия

$$\max |\varepsilon_i^{(l)} - \varepsilon_i^{(l-1)}| < \Delta$$

либо

$$\max \int |\varphi_{\alpha_i}^{(l)} - \varphi_{\alpha_i}^{(l-1)}|^2 \, \mathrm{d}^3 r < \Delta,$$

где Δ — малая заданная величина, т. е. вычисления заканчиваются, если решения, полученные на двух последовательных шагах, практически совпадают.

Уравнение (2.54) удобно представить в следующем виде:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V(\boldsymbol{r}_i) \right\} \varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i), \tag{2.56}$$

где

$$V(\boldsymbol{r}_i) = e^2 \sum_{j \neq i}^{N} \int \frac{|\varphi_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)|^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \, \mathrm{d}^3 r_j$$

— потенциал, создаваемый распределением остальных электронов при учете их взаимного влияния друг на друга и взаимодействием с i-м электроном. Такое поле принято называть *сомосогласованным*. Процедура (2.54) носит название *метода самосогласованного поля*, или *метода Хартри*.

Энергия атома получается в методе Хартри подстановкой найденных одночастичных функции $\{\varphi_{\alpha_k}\}$ в функционал (2.47):

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} \iint r_{ij}^{-1} |\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_i)|^2 |\varphi_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)|^2 \, \mathrm{d}^3 r_i \, \mathrm{d}^3 r_j \tag{2.57}$$

(выполнить вычисления самостоятельно!), т. е. она *не является обычной суммой энергетических параметров* $\{\varepsilon_i\}$. Физический смысл ε_i устанавливается *теоремой Купманса*: ε_i есть минимальная энергия, необходимая для удаления i-го электрона из атома.

Напомним, что пробная функция (2.46) не обладает перестановочной симметрией, так что метод Хартри не приводит к физически обоснованным результатам в случае тождественных частиц. Тем не менее, метод Хартри дает общий принцип получения самосогласованного поля.

Метод Хартри обобщается на случай тождественных частиц с помощью требуемой симметризации пробной функции (2.46). Если гамильтониан не действует на спиновые переменные, достаточно ограничиться лишь координатной зависимостью, которая симметризуется в соответствии с (2.19) или (2.20). При этом в левой части (2.50) возникает *нелокальное обменное слагаемое*:

$$\pm e^2 \sum_{j\neq i}^{N} \int \frac{\varphi^*_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_j)\varphi_{\alpha_i}(\boldsymbol{r}_j)}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}\, \mathrm{d}^3 r_j\, \varphi_{\alpha_j}(\boldsymbol{r}_i)$$

(верхний знак выбирается для симметричной пробной функции, нижний — для антисимметричной). Дальнейшее решение задачи проводится описанным выше методом самосогласованного поля. Данный метод с указанной модификацией называется методом Хартри–Фока. В заключении отметим, что точность рассмотренных выше методов ограничена выбором волновой функции в виде произведения одночастичных волновых функций (см. (2.46)), что в принципе не позволяет учесть вклад электронных корреляций.

2.6. Периодическая система элементов Менделеева

Исследуем общие свойства одночастичных состояний электронов, получаемых в методе Хартри–Фока. Как показывают расчеты, [7] самосогласованное поле атома можно приближенно рассматривать как центральное, но тем не менее отличное от кулоновского поля ядра. Поэтому одноэлектронные волновые функции в атоме (в нерелятивистском приближении) характеризуются четырьмя квантовыми числами: n, l, m_l, m_s.

Как известно, в атоме водорода (с учетом спина электрона) кратность вырождения уровней равна

$$g_n = 2n^2. \tag{2.58}$$

[7] Численные алгоритмы решения уравнений Хартри–Фока для атомов на ЭВМ реализованы, например, в программах «Fischer» и «Gaussian».

В самосогласованном же поле сложного атома «случайное» вырождение по l снимается, а вырождение по магнитным квантовым числам m_l, m_s с кратностью

$$g_l = 2(2l + 1) \tag{2.59}$$

по-прежнему остается. Таким образом, каждый уровень с заданным n расщепляется на n близких подуровней ($l = 0, 1, \ldots, n - 1$).

В соответствии с принципом Паули, каждое одночастичное состояние $|nlm_lm_s\rangle$ может быть занято не более, чем одним электроном. В этом случае можно говорить об *оболочечной структуре* атома, где каждая оболочка представляет собой *набор одночастичных состояний с близкими значениями энергии*. Она характеризуется главным квантовым числом n и состоит из *подоболочек*. Подоболочка представляет собой систему электронов, находящихся на *одном и том же подуровне* с энергией E_{nl} и различающихся *магнитными квантовыми числами* (в соответсвии с принципом Паули). Оболочечная структура атома позволяет ввести соответствующую систему обозначений для многоэлектронных конфигураций в одночастичном приближении: nl^k. Здесь n — главное квантовое число, l — спектроскопический символ для соответствующего орбитального квантового числа (s, p, d, ... — здесь полная аналогия с обозначениями водородных состояний), k — число электронов в подоболочке. Максимальное значение k определяется формулой (2.59). Приведем примеры многоэлектронных конфигураций атомов: $1s^2$, $1s^22p$, $1s^22s^22p^6$ и т. д. (сравните с обозначениями конфигураций атома гелия). Значение $k = 1$, как правило, явно не указывается. Подоболочка с максимально допустимым числом электронов называется *замкнутой*, поскольку в ней состояния со всеми допустимыми значениями m_l и m_s оказываются занятыми. Примеры замкнутых подоболочек: ns^2, np^6, nd^{10} и т. д. *Оболочка, состоящая только из замкнутых подоболочек, тоже называется замкнутой*. Число электронов в замкнутой оболочке определяется в соответствии с (2.58).

Таблица 2.1

n	1	2	3	4	...
g_n	2	8	18	32	...

Чтобы выяснить закономерности изменения структуры оболочек невозбужденных нейтральных атомов, необходимо выполнить численное решение уравнений Хартри–Фока для заданных конфигураций. Число таких уравнений равно числу подоболочек.

Расчеты показывают, что с ростом атомного номера оболочки заполняются в следующем порядке: $1s$, $1s^2$ (соответственно H и He — первый период таблицы Менделеева); [He]$2s$, [He]$2s^2 2p$ – [He]$2s^2 2p^6 \equiv$ [Ne] (второй период таблицы Менделеева — от Li до Ne; квадратные скобки означают конфигурацию соответствующего атома); [Ne]$3s$, [Ne]$3s^2$, [Ne]$3s^2 3p$ – [Ne]$3s^2 3p^6 \equiv$ [Ar] (третий период — от Na до Ar). Отчетливо видна периодичность в порядке заполнения внешних подоболочек. Поскольку химические свойства элементов обусловлены исключительно конфигурацией внешних (валентных) электронов, эти свойства тоже будут периодически повторяться с ростом атомного номера, а значит, и полного числа электронов. Таким образом, квантовая механика дает *теоретическое* объяснение *периодического закона*, установленного Д.И. Менделеевым из анализа эмпирических фактов.

Атомы с одинаковыми конфигурациями внешних подоболочек образуют *группу* периодической системы (столбец таблицы). Элементы из одной группы обладают схожими химическими свойствами. Перечислим особенности некоторых групп.

Первая группа — это щелочные металлы (Li, Na, K, ...). Их атомы имеют один s-электрон сверх атомного остова, состоящего только из заполненных оболочек. Во всем *периоде* (строке таблицы) такой атом имеет максимальный радиус и минимальный первый потенциал ионизации. В химических реакциях валентный электрон атома щелочного металла легко отдается другим атомам. Поэтому элементы первой группы обладают наиболее выраженными *восстановительными* («металлическими») свойствами. К первой группе формально можно отнести и водород.

Вторая группа — это щелочноземельные элементы (Be, Mg, Ca, ...). Они имеют замкнутую внешнюю подоболочку ns^2 сверх замкнутого остова. По сравнению со щелочными элементами их потенциалы ионизации выше, что приводит к несколько меньшей реакционной способности.

С ростом номера группы внутри периода уменьшается радиус атома и увеличивается потенциал ионизации. Заметим также, что нейтральный атом может связываться с электроном, образуя отрицательный ион. Энергия такой связи называется *сродством к электрону*. С увеличением номера группы возрастает также и сродство к электрону.

Элементы *седьмой* группы, или галогены (F, Cl, Br, I, ...), по своим свойствам противоположны щелочным элементам. Конфигурация валентных электронов $ns^2 np^5$. До замкнутой оболочки им не хватает лишь одного электрона. Поэтому среди атомов данного периода сродство к электрону у галогена будет максимальным, а свойства — *окислительными* («неметаллическими»). Напомним, что галогены — сильные

окислители. При взаимодействии с другими атомами они легко за счет их валентных электронов достраивают свою внешнюю оболочку до замкнутой. Сильнейший окислитель — фтор.

Восьмая группа — это инертные элементы, или благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, ...). Все электронные оболочки полностью замкнуты. Поэтому реакционная способность практически отсутствует (их можно окислить лишь фтором в специальных условиях). Атомы благородных газов наиболее «компактны» по размерам внутри своих периодов.

Отмеченная периодичность в заполнении оболочек достаточно рано начинает нарушаться. Так, конфигурация скандия (Sc) будет $[\mathrm{Ar}]3d4s^2$ вместо ожидаемой $[\mathrm{Ar}]4s^24p$. Расчеты показывают, что состояние $[\mathrm{Ar}]4s^24p$ для скандия является *возбужденным*. Энергетически же выгодным является именно состояние $[\mathrm{Ar}]3d4s^2$.

Другая «аномалия» проявляется в чередовании замкнутых оболочек в атомах благородных газов (см. табл. 2.2). Легко заметить, что

Таблица 2.2

Замкнутые оболочки инертных элементов. Подчеркнутые числа совпадают с длинами периодов

He	<u>2</u>					
Ne	2	<u>8</u>				
Ar	2	<u>8</u>				
Kr	2	8	<u>18</u>			
Xe	2	8	<u>18</u>	18	8	
Rn	2	8	18	<u>32</u>	18	8

числа заполнения оболочек совпадают с кратностью вырождения водородных уровней (с учетом спина). Тем не менее, чередование оболочек, начиная с аргона, будет другим по сравнению с указанным в табл. 2.1.

Причиной указанных аномалий является дополнительное центробежное отталкивание

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}, \tag{2.60}$$

зависящее от орбитального квантового числа l. Поэтому подуровни, соответствующие большим значениям l, будут располагаться выше. В частности, d- и f-подоболочки, относящиеся к нижележащим оболочкам, могут подняться в вышележащие (рис. 2.4).

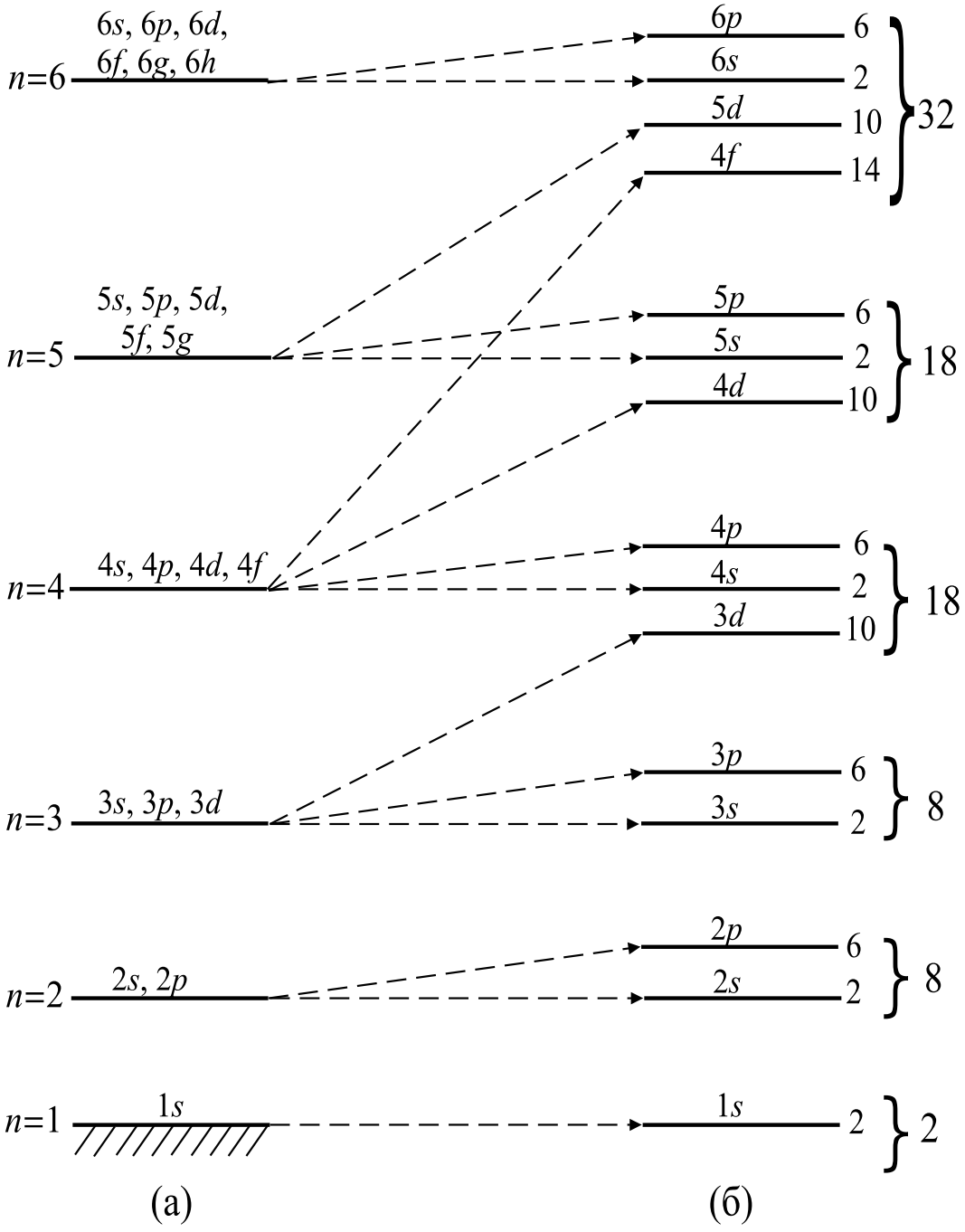

Рис. 2.4. *Схема порождения оболочек атомов инертных газов (б) водородными состояниями (а).*

По этой же причине у скандия–меди внешняя оболочка достраивается за счет предвнешней d-подоболочки. У лантаноидов и актиноидов внешняя оболочка достраивается за счет f-подоболочки из оболочки, предшествующей предвнешней. Приведем примеры.

а) La: [Xe] $5d\ 6s^6$;

б) Ce: [Xe] $4f^2 6s^2$;

в) Pr: [Xe] $4f^3 6s^2$.

2.7. Двухатомные молекулы. Химическая связь

Многообразие химических веществ обусловлено тем, что атомы могут образовывать устойчивые ассоциации: молекулы, кристаллы, комплексы, кластеры и т. д. Межатомные силы могут иметь различную природу. Здесь мы рассмотрим лишь два типа химической связи.

2.7.1. Ионная (гетерополярная) связь

Связь такого типа присутствует, например, в хлорводороде (HCl). Качественно она объясняется теорией Косселя. Согласно этой теории, внешняя оболочка окислителя Cl, имеющая конфигурацию $3s^2 3p^5$, достраивается до замкнутой, отбирая недостающий электрон у водорода (рис. 2.5). При этом образуются положительный H^+ и отрицательный Cl^- ионы. Возникающие при этом электростатические силы как раз и обеспечивают химическую связь. Смысл названия связи становится очевидным. Механизм ее осуществления объясняется в терминах классической механики. Квантовые законы требуются лишь для количественного описания.

2.7.2. Ковалентная (гомеополярная) связь

Эта связь характерна для двухатомных простых молекул: H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2 и т. д. Классическая механика не позволяет объяснить устойчивую связь между нейтральными атомами (никакое асимметричное перераспределение электронной плотности здесь невозможно ввиду явной симметрии молекул). Ниже мы качественно продемонстрируем возможность связывания двух атомов водорода в молекулу H_2 на основе законов квантовой механики.

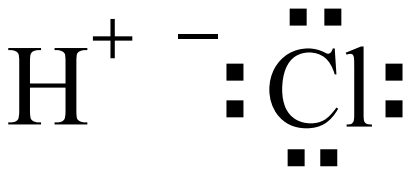

Рис. 2.5.

Молекула H_2 состоит из четырех частиц: двух протонов и двух электронов. На рис. 2.6 протоны обозначены буквами «A» и «B», а электроны — цифрами «1» и «2». Будем обозначать координаты электронов радиус-векторами $\boldsymbol{r}_1$,$\boldsymbol{r}_2$. Потенциальная энергия такой четырехчастичной системы состоит из

шести слагаемых. Поэтому замкнутое аналитическое решение соответствующего стационарного уравнения Шредингера невозможно. Для упрощения задачи используется так называемое *адиабатическое приближение* (или приближение *Борна–Оппенгеймера*). Данное приближение основано на большом различии между массами протона и электрона (примерно в 2000 раз), что позволяет рассматривать электроны в поле *неподвижных* протонов. Электронный гамильтониан в приближении Борна–Оппенгеймера имеет вид:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\boldsymbol{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\boldsymbol{\nabla}_2^2 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}}, \tag{2.61}$$

где $\boldsymbol{\nabla}_{1,2} \equiv \dfrac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_{1,2}}$ (см. также рис. 2.6).

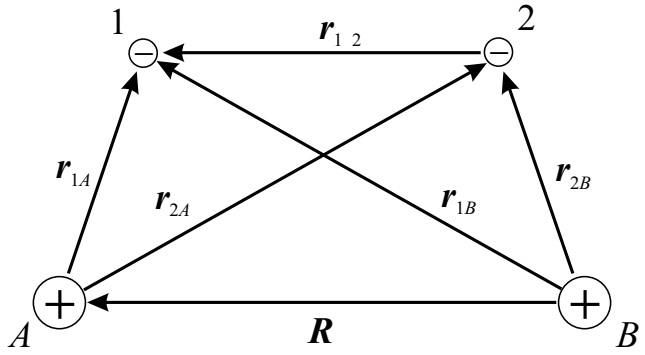

Рис. 2.6.

В рассматриваемой модели молекула водорода отличается от атома гелия *двумя кулоновскими силовыми центрами* вместо одного. Эти центры находятся на расстоянии R. Поэтому решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (2.61) будет *параметрически* зависеть от R. Исследуем зависимость энергии основного состояния молекулы водорода от расстояния R, с помощью методов теории возмущений, выбрав в качестве невозмущенной системы два невзаимодействующих атома водорода в основных состояниях.

По аналогии с атомом гелия двухэлектронные конфигурации будут соответствовать пара- либо ортоводороду. В атоме гелия основное состояние соответствует только парагелию. В молекуле же водорода основное состояние может быть как пара-, так и ортосостоянием из-за наличия двух кулоновских центров. Невозмущенные волновые функции строятся из водородных с учетом симметризации. Для координатных частей имеем:

$$\Psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = C\{\psi(\boldsymbol{r}_{1A})\psi(\boldsymbol{r}_{2B}) \pm \psi(\boldsymbol{r}_{2A})\psi(\boldsymbol{r}_{1B})\}. \tag{2.62}$$

Здесь

$$\psi(\boldsymbol{r}) = (\pi a_0^3)^{-1/2}\mathrm{e}^{-r/a_0}$$

— волновая функция основного состояния атома водорода; C — нормировочная константа. Предлагаем самостоятельно получить ее явный вид:

$$C = 1/\sqrt{2(1 \pm S^2)},$$

где

$$S = S(R) = \int \psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R})\,\mathrm{d}^3 r$$

— *интеграл перекрытия* волновых функций двух атомов водорода. Верхний знак соответствует парасостоянию, нижний — ортосостоянию системы двух атомов водорода.

Энергия основного состояния вычисляется усреднением гамильтониана (2.61) по состояниям (2.62) с учетом энергии кулоновского отталкивания протонов:

$$E_0^{\pm}(R) = \frac{e^2}{R} + \langle \Psi_{\pm} | \hat{H}_0 | \Psi_{\pm} \rangle.$$

После простых, но достаточно громоздких преобразований получаем:

$$E_0^{\pm}(R) = \frac{e^2}{R} + I_0^{(\pm)}(R) + Q(R) \pm A(R). \tag{2.63}$$

Здесь

$$\begin{aligned} I_0^{(\pm)}(R) = -\frac{e^2}{a_0} - \frac{2S}{1 - S^2} e^2 \int \frac{|\psi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R})|^2}{r}\,\mathrm{d}^3 r \mp \\ \mp \frac{2S}{1 - S^2} \int \frac{\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R})}{r}\,\mathrm{d}^3 r. \end{aligned} \tag{2.64}$$

— одночастичная энергия движения электронов в двухцентровом потенциале;

$$Q(R) = \frac{e^2}{1 - S^2} \iint \psi^*(\boldsymbol{r}_{1A})\psi^*(\boldsymbol{r}_{2B})\,\frac{1}{r_{12}}\,\psi(\boldsymbol{r}_{1A})\psi(\boldsymbol{r}_{2B})\,\mathrm{d}^3 r_1\,\mathrm{d}^3 r_2 \tag{2.65}$$

— энергия прямого кулоновского взаимодействия электронов;

$$A(R) = \frac{e^2}{1 - S^2} \iint \psi^*(\boldsymbol{r}_{2A})\psi^*(\boldsymbol{r}_{1B})\,\frac{1}{r_{12}}\,\psi(\boldsymbol{r}_{1A})\psi(\boldsymbol{r}_{2B})\,\mathrm{d}^3 r_1\,\mathrm{d}^3 r_2 \tag{2.66}$$

— энергия обменного кулоновского взаимодействия. Легко увидеть, что общая структура выражения (2.63) напоминает случай атома гелия (см. 2.4.), однако, выражения будут сложнее вследствие отличия потенциала от кулоновского.

Если получить явные выражения для (2.64)–(2.66) и построить графики зависимостей $E_0^{(\pm)}(R)$ для орто- ($\uparrow\uparrow$) и парасостояний ($\uparrow\downarrow$), то получится картина, показанная на рис. 2.7. Видно, что молекула не может быть образована в ортосостоянии, так как в этом случае атомам выгодно находиться на большом удалении друг от друга. Для параводорода имеется такое расстояние R_0, на котором энергия принимает минимальное значение, т. е. при $R = R_0$ ассоциация из двух нейтральных атомов (молекула) будет устойчивой. Причина такого поведения $E_0^{\pm}(R)$ заключается в корреляции электронов вследствие принципа Паули. В ортосостояниях электронная плотность оказывается максимальной на прямой, соединяющей атомы, в *периферийных*

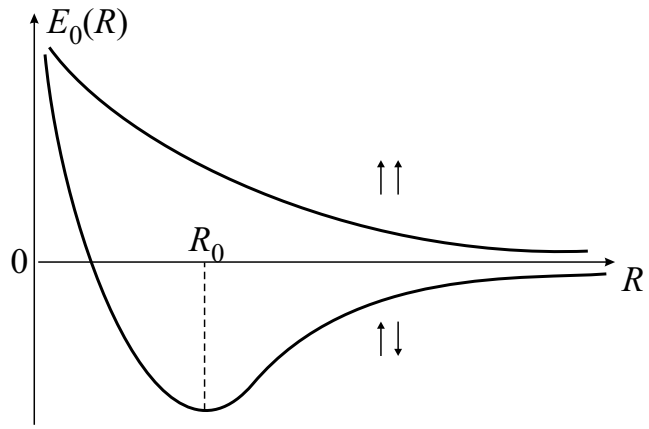

Рис. 2.7.

областях (рис. 2.8а). Протоны при этом практически беспрепятственно отталкиваются друг от друга. В парасостоянии электронная плотность будет максимальной *между ядрами в плоскости симметрии молекулы* (рис. 2.8б). Такое распределение отрицательного заряда эффективно приводит к компенсации кулоновского отталкивания протонов и удерживает молекулу от распада.

Таково качественное объяснение ковалентной связи. Ее природа оказывается чисто квантовой, основанной на принципе Паули. Классическая механика не позволила бы объяснить существование молекул с ковалентной связью, ввиду отсутствия положения устойчивого равновесия у системы точечных зарядов (теорема Ирншоу).

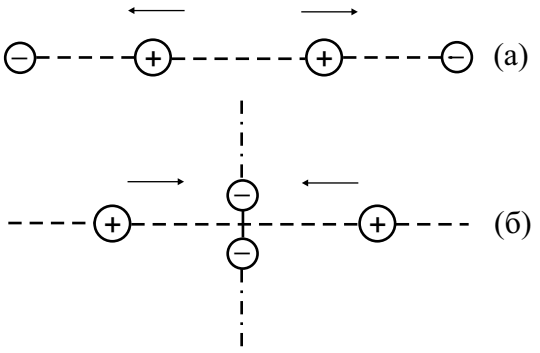

Рис. 2.8.

Глава 3.

Релятивистская квантовая теория

Уравнение Шредингера

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 + V(\boldsymbol{r},t)\right\}\psi \tag{3.1}$$

не является инвариантным (изменяет свой вид) относительно преобразований Лоренца, т. е. не является *релятивистски инвариантным*. Поэтому оно непригодно для описания частиц с энергиями, сравнимыми с энергией покоя $E = mc^2$.

В настоящей главе рассматриваются элементы релятивистской квантовой механики: обсуждаются основные уравнения релятивистской квантовой теории — уравнения Клейна – Гордона и Дирака; анализируются решения этих уравнений для свободной частицы; исследуются релятивистские поправки к уравнению Дирака (3.1) (уравнение Паули, спин-орбитальное взаимодействие).

3.1. Уравнение Клейна – Гордона

Известно, что уравнение Шредингера (3.1) может быть получено из классического соотношения между энергией и импульсом частицы, имеющей массу m,

$$E = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}), \tag{3.2}$$

с помощью формальной замены классических величин — энергии, импульса, координаты и т. д., соответствующими операторами:

$$E \to \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \boldsymbol{p} \to -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}, \tag{3.3}$$

с последующим действием получившегося операторного равенства на ψ.

Используем аналогичный прием для получения релятивистского аналога уравнения (3.1). Для этого воспользуемся связью между энергией и импульсом релятивистской свободной частицы:

$$E^2 - c^2\boldsymbol{p}^2 - m^2c^4 = 0. \tag{3.4}$$

Производя соответствующие замены физических величин на операторы, получим:

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi + \hbar^2 c^2 \nabla^2 - m^2 c^4 = 0,$$

или

$$\boxed{\left[\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - k^2\right]\psi = 0,} \tag{3.5}$$

где

$$k = \frac{mc}{\hbar} = \frac{1}{\lambda},$$

а λ — комптоновская длина волны частицы с массой m. Уравнение (3.5) называется уравнением Клейна – Гордона и может быть использовано для квантового описания релятивистской частицы. С математической точки зрения уравнение (3.5) является уравнением в частных производных второго порядка как относительно пространственных переменных, так и относительно временной переменной. Поэтому для однозначного решения уравнения (3.5) необходимо задать, помимо значения волновой функции в некоторый момент времени, еще и значение ее производной. Отметим, что от классического волнового уравнения оно отличается только дополнительным слагаемым $-k^2\psi$. Релятивистская инвариантность уравнения (3.5) непосредственно следует из инвариантности соотношения (3.4) относительно преобразований Лоренца.

Умножим слева уравнение (3.5) на ψ^* и уравнение, ему сопряженное, на ψ, а затем из первого уравнения вычтем второе. После простых преобразований получим уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{j} = 0, \tag{3.6}$$

где

$$\boldsymbol{j} = \frac{\hbar}{2m\mathrm{i}}(\psi^* \boldsymbol{\nabla}\psi - \psi \boldsymbol{\nabla}\psi^*), \tag{3.7}$$

$$\rho = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2mc^2}(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}). \tag{3.8}$$

Как мы уже отмечали выше, уравнение Клейна – Гордона (3.5) является уравнением *второго порядка относительно времени*, поэтому для определения зависимости ψ от времени надо знать значение самой функции *и ее производной* в начальный момент времени. Поскольку их можно выбрать произвольно, то величина ρ, определяемая формулой (3.7), *не будет положительно определенной*. В связи с этим величину ρ *нельзя интерпретировать как плотность вероятности определенных*

значений координат частицы. Однако величина суммарного заряда всегда сохраняется, поэтому вместо плотности вероятности координат частицы удобно рассматривать плотность вероятности для пространственного распределения электрического заряда. Для этого умножим (3.7) и (3.8) на электрический заряд частицы e:

$$\boldsymbol{j}_e = \frac{e\hbar}{2m\mathrm{i}} \left(\psi^* \boldsymbol{\nabla}\psi - \psi \boldsymbol{\nabla}\psi^*\right), \tag{3.9}$$

$$\rho_e = \frac{\mathrm{i}e\hbar}{2mc^2} \left(\psi^* \frac{\partial\psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right). \tag{3.10}$$

Величины ρ_e и $\boldsymbol{j}_e$ теперь можно рассматривать соответственно как плотность заряда и плотность электрического тока. Возможность двух знаков у ρ_e определяется знаком заряда соответствующей частицы. Из уравнения непрерывности (3.6) следует сохранение полного заряда, т. е. $\int \rho_e \,\mathrm{d}^3 r = \mathrm{const}$. Плотность заряда ρ_e определяет разность между числом положительных и отрицательных зарядов, поэтому она не является положительно определенной. Если имеется одна частица, то плотность либо положительная, либо отрицательная в зависимости от знака заряда частицы.

Переход к нерелятивистскому уравнению (3.1) может быть выполнен с помощью унитарного преобразования:

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \exp(-\mathrm{i}mc^2 t/\hbar)\varphi(\boldsymbol{r}, t). \tag{3.11}$$

Действительно, в нерелятивистском пределе энергия системы мало отличается от энергии покоя системы, т. е. $E = \epsilon + mc^2$, где $\epsilon \ll mc^2$. Подставим волновую функцию в виде (3.11) в уравнение Клейна – Гордона. Используем следующую цепочку преобразований и оценок:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \mathrm{i}\frac{mc^2}{\hbar}\varphi\right) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{mc^2}{\hbar}t}. \tag{3.12}$$

Так как производная по времени от функции φ имеет порядок $\sim \epsilon/\hbar$, ею можно пренебречь по сравнению со вторым членом и в результате имеем:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} \approx -\mathrm{i}\frac{mc^2}{\hbar}\varphi \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{mc^2}{\hbar}t}. \tag{3.13}$$

Вычисление второй производной по времени с использованием выражения (3.13) дает:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} \approx -\left(\mathrm{i}\frac{mc^2}{\hbar}\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{m^2c^4}{\hbar^2}\varphi\right) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{mc^2}{\hbar}t}. \tag{3.14}$$

Подставляя последнее выражение в уравнение Клейна – Гордона, получаем нерелятивистское уравнение Шредингера для свободной частицы.

3.2. Свободное движение бесспиновой частицы

Будем искать решения уравнения Клейна – Гордона (3.5), соответствующие стационарным состояниям с определенным значением импульса $\boldsymbol{p}$ в виде:

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = A\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{pr}-\varepsilon t)\right\}, \tag{3.15}$$

где A — нормированная константа, ε — подлежащая определению величина. Подстановка (3.15) в (3.5) приводит к следующим допустимым значениям ε:

$$\varepsilon = \pm E_p, \quad \text{где} \quad E_p = c\sqrt{\boldsymbol{p}^2 + m^2c^2} \tag{3.16}$$

— энергия частицы.

Таким образом, решения уравнения (3.5), соответствующие состояниям с определенными значениями импульса и заряда, могут быть двух типов:

$$\psi_\lambda(\boldsymbol{r},t) = A\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{pr}-\lambda E_p t)\right\}, \tag{3.17}$$

$$\lambda = \frac{\varepsilon}{E_p} = \pm 1; \qquad \varepsilon = \pm E_p. \tag{3.18}$$

Действительно, подставляя (3.17) в (3.10), находим:

$$(\rho_e)_\lambda = \frac{\lambda e E_p}{mc^2} = |\psi_\lambda|^2. \tag{3.19}$$

Решения типа ψ_+ имеют положительную частоту в волне (3.17). Они соответствуют свободному движению частиц с импульсом $\boldsymbol{p}$ и знаком заряда $\operatorname{sign} e$. Решения типа ψ_- с отрицательной частотой — свободному движению с противоположным знаком заряда.

Итак, переход к релятивистскому квантовому уравнению Клейна – Гордона приводит к появлению дополнительной степени свободы по отношению к нерелятивистскому уравнению. В нерелятивистской теории состояние свободного движения с определенным значением импульса только одно. В релятивистской теории заряженных частиц имеются решения, которые можно сопоставить двум возможным значениям заряда частиц, которые различаются только знаками. Следовательно, новая степень свободы связана со знаком заряда частицы, т. е. *уравнение Клейна – Гордона позволяет предсказать существование античастиц.* Основной недостаток уравнения Клейна – Гордона состоит в том, что оно не позволяет выявить спиновую степень свободы. Поэтому с его помощью можно описывать квантовые свойства лишь *частиц с нулевым спином.*

3.3. Уравнение Дирака

В 1928 г. П.А.М. Дираку удалось получить релятивистское уравнение, пригодное для описания свойств электронов и других частиц со спином $\frac{1}{2}$. Дирак исходил из требований: 1) из уравнения на волновую функцию должно получаться уравнение непрерывности с положительно определенной плотностью вероятности; 2) решения «нового» уравнения должны быть также решениями уравнения Клейна – Гордона. Вместо *одной* функции $\psi(\boldsymbol{r}, t)$, используемой в нерелятивистской теории и уравнении Клейна – Гордона, Дирак ввел *систему* n функции $\psi_\nu(\boldsymbol{r}, t), \quad \nu = 1, 2, \ldots, n$, определяющих плотность электрического заряда с помощью соотношения

$$\rho_e = e \sum_{\nu=1}^{n} \psi_\nu^* \psi_\nu. \tag{3.20}$$

Тогда из закона сохранения электрического заряда следует:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int \rho_e \, \mathrm{d}^3 r \overset{(3.20)}{=} e \sum_{\nu=1}^{n} \int \left(\frac{\partial \psi_\nu^*}{\partial t} \psi_\nu + \psi_\nu^* \frac{\partial \psi_\nu}{\partial t} \right) \mathrm{d}^3 r = 0. \tag{3.21}$$

Для выполнения соотношения (3.21) в любой момент времени t необходимо, чтобы значения производных $\dfrac{\partial \psi_\nu}{\partial t}$ определялись значениями функции в момент времени t. Следовательно, *функции ψ_ν должны удовлетворять уравнению первого порядка относительно производных по времени.* Но в таком случае это уравнение должно содержать также и *только первые производные по координате*, для того чтобы обеспечить инвариантность уравнения относительно преобразований Лоренца, так как декартовы координаты (x, y, z) вместе с величиной ct образуют компоненты четырехмерного вектора.

Не ограничивая общности, можно записать систему таких уравнений для функции $\{\psi_\nu\}$ в виде:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \psi_\nu}{\partial t} + \sum_{\mu=1}^{n} \sum_{k=1}^{3} \alpha_{\nu\mu}^{(k)} \frac{\partial \psi_\mu}{\partial x_k} + \mathrm{i} \frac{mc}{\hbar} \sum_{\mu=1}^{n} \beta_{\nu\mu} \psi_\mu = 0, \tag{3.22}$$

где $\alpha_{\mu\nu}^{(k)}$, $\beta_{\nu\mu}$ — постоянные комплексные коэффициенты. Они определяются из следующих условий:

1) система (3.22) должна приводить к уравнению непрерывности для ρ;

2) каждая из функций $\{\psi_\nu\}$ должна удовлетворять также уравнению Клейна – Гордона (3.5).

Предлагаем самостоятельно убедиться в том, что при выполнении условий

$$\alpha_{\nu\mu}^{(k)} = \alpha_{\mu\nu}^{(k)*}, \qquad \beta_{\nu\mu} = \beta_{\mu\nu}^{*} \tag{3.23}$$

из уравнения (3.22) следует уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{j}_e = 0,$$

где ρ_e определяется выражением (3.20), а декартовы компоненты плотности тока имеют вид:

$$(j_e)_k = ec \sum_{\mu,\nu=1}^{n} \psi_\nu^* \alpha_{\nu\mu}^{(k)} \psi_\mu. \tag{3.24}$$

Для доказательства (3.23) необходимо умножить (3.22) на ψ_ν^*, а комплексно сопряженное (3.22) уравнение — на ψ_ν, провести суммирование по ν и вычесть из одного уравнения другое.

В целях упрощения записей удобно перейти к матричным обозначениям. Образуем из коэффициентов $\alpha_{\nu\mu}^{(k)}$ и $\beta_{\nu\mu}$ четыре матрицы размерности $n \times n$:

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}} \equiv (\hat{\alpha}_1, \hat{\alpha}_2, \hat{\alpha}_3), \quad \hat{\alpha}_k = (\alpha_{\nu\mu}^{(k)}); \qquad \hat{\beta} = (\beta_{\nu\mu}).$$

Тогда условие (3.23) кратко записывается в виде:

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}} = \hat{\boldsymbol{\alpha}}^\dagger, \qquad \hat{\beta} = \hat{\beta}^\dagger.$$

Все функции $\{\psi_\nu\}$ объединим в один столбец:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix}. \tag{3.25}$$

Обозначение (3.25) аналогично обозначению спинора в нерелятивистской теории спина. Эрмитово сопряжение (3.25) будет иметь вид строки:

$$\Psi^\dagger = (\psi_1^* \ \psi_2^* \ldots \psi_n^*). \tag{3.26}$$

В матричных обозначениях система (3.22) упрощается и принимает вид:

$$\boxed{\left[\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + (\hat{\boldsymbol{\alpha}}\boldsymbol{\nabla}) + \frac{\mathrm{i}mc}{\hbar}\hat{\beta}\right]\Psi = 0.} \tag{3.27}$$

Матричное уравнение (3.27) называется *уравнением Дирака*. Соотношения (3.20) и (3.24) в матричной форме имеют следующий вид:

$$\rho_e = e\Psi^\dagger\Psi, \qquad \boldsymbol{j}_e = ec\Psi^\dagger\hat{\boldsymbol{\alpha}}\Psi. \tag{3.28}$$

Явный вид матриц $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$, $\hat{\beta}$ получим, подействовав на (3.27) оператором

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} - (\hat{\boldsymbol{\alpha}}\boldsymbol{\nabla}) - \frac{\mathrm{i}mc}{\hbar}\hat{\beta}.$$

После соответствующих преобразований в декартовом базисе (выполнить самостоятельно!) получаем следующее уравнение для столбца (3.25):

$$\left[\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{1}{2}\sum_{k,l=1}^{3}\{\hat{\alpha}_k,\hat{\alpha}_l\}\frac{\partial^2}{\partial x_k\partial x_l} + \frac{mc^2}{\hbar^2}\hat{\beta}^2 - \frac{\mathrm{i}mc}{\hbar}\sum_{l=1}^{3}\{\hat{\alpha}_l,\hat{\beta}\}\frac{\partial}{\partial x_l}\right]\Psi = 0. \tag{3.29}$$

Символ $\{\ldots,\ldots\}$ обозначает антикоммутатор. Это уравнение распадается на n независимых уравнений Клейна – Гордона для каждой из компонент $\{\psi_\mu\}$ только при выполнении условий:

$$\hat{\beta}^2 = \hat{1}_n, \quad \{\hat{\alpha}_k,\hat{\beta}\} = 0, \quad \{\hat{\alpha}_k,\hat{\alpha}_l\} = 2\delta_{kl}, \tag{3.30}$$

где $\hat{1}_n$ означает единичную матрицу размерности $n\times n$.

На основании условий (3.23), (3.30) можно получить явный вид матриц $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$, $\hat{\beta}$. Установим вначале размерность n этих матриц. Исходя из второго уравнения (3.30), имеем:

$$\hat{\alpha}_k\hat{\beta} = -\hat{\beta}\hat{\alpha}_k. \tag{3.31}$$

Вычисляя определитель обеих частей равенства (3.31) с использованием основных свойств определителя, получаем:

$$\|\hat{\alpha}_k\hat{\beta}\| = \|-\hat{1}_n\hat{\beta}\hat{\alpha}_k\| = \underbrace{\|-1_n\|}_{(-1)^n}\cdot\|\hat{\beta}\|\cdot\|\hat{\alpha}_k\| =$$

$$= (-1)^n\|\hat{\alpha}_k\|\cdot\|\hat{\beta}\| = (-1)^n\|\hat{\alpha}_k\hat{\beta}\|.$$

Для выполнения последнего равенства n должно принимать *только четные* значения. Найдем теперь минимальное значение n. При $n=2$ последнее из условий (3.30) позволяет предположить, что $\hat{\boldsymbol{\alpha}} = \hat{\boldsymbol{\sigma}}$ — матрица Паули. Однако, такой выбор *несовместим с условием* (3.31). Действительно, так как матрица β антикоммутирует со всеми матрицами $\hat{\alpha}_k$, она не может быть представлена в виде их линейной комбинации, что противоречит доказанному в гл. 7 утверждению о полноте

системы матриц $\hat{\sigma}_k$ (вместе с единичной 2×2 матрицей) в пространстве матриц размерности 2. Таким образом, размерность матриц 2×2 в уравнении Дирака недопустима. Значение $n = 4$ дает минимальную возможную размерность матриц $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$, $\hat{\beta}$: 4×4. Нетрудно убедиться в том, что матрицы

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \\ \hat{\boldsymbol{\sigma}} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{1}_2 & 0 \\ 0 & -\hat{1}_2 \end{pmatrix}, \tag{3.32}$$

где под символом «0» надо понимать нулевую матрицу 2×2, удовлетворяют всем условиям (3.23), (3.30). Матрицы (3.32) принято называть *матрицами Дирака*.

Следует отметить, что представление матриц Дирака в виде (3.32) не является единственным возможным. Действительно, унитарное преобразование:

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}}' = \hat{S}\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{S}^{-1}, \qquad \hat{\beta}' = \hat{S}\hat{\beta}\hat{S}^{-1},$$

осуществляемое при помощи произвольной унитарной матрицы $\hat{S}$ размерности 4×4, изменяет вид матриц Дирака, однако не изменяет соотношений (3.23), (3.30) [1], т. е. все физические следствия уравнения Дирака (3.27) не зависят от конкретного вида матриц Дирака. В соответствии с размерностью матриц Дирака 4×4, число компонент столбца Ψ также должно равняться четырем. Предлагаем самостоятельно получить из уравнения Дирака систему четырех уравнений для компонент $\psi_1, \ldots, \psi_4$ в представлении (3.32) с диагональной матрицей $\hat{\sigma}_z$, вещественной $\hat{\sigma}_x$ и мнимой $\hat{\sigma}_y$.

Часто уравнение Дирака записывается не в виде (3.27), а в *гамильтоновой форме* (сходной с уравнением Шредингера), которая получается из (3.27) умножением на $-\mathrm{i}\,\hbar c$:

$$\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H_{\mathcal{D}}\Psi,} \tag{3.33}$$

где $H_{\mathcal{D}}$ — дираковский гамильтониан:

$$H_{\mathcal{D}} = c\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\boldsymbol{p}} + mc^2\beta. \tag{3.34}$$

Можно предложить несколько упрощенный способ получения уравнения Дирака. Для этого запишем искомое уравнение сразу в гамильтоновой форме (3.33), по своей структуре аналогичной нерелятивистскому уравнению Шредингера (3.1). Теперь проблема состоит в определении вида оператора $\hat{H}_{\mathcal{D}}$. Уравнение (3.33) содержит первую производную по времени. Поэтому из требования релятивистской ковариантности оператор $\hat{H}_{\mathcal{D}}$ должен содержать

[1] См. (4.8) о неоднозначности в выборе представления матриц Паули.

только *первую производную по координате*, т. е. быть *линейным по оператору импульса*. Оператор в левой части уравнения (3.33) имеет размерность энергии, поэтому наиболее общая форма $\hat{H}_{\mathcal{D}}$ дается соотношением (3.34) с неизвестными безразмерными параметрами $\hat{\boldsymbol{\alpha}}, \hat{\beta}$, которые будем предполагать эрмитовыми. Эти параметры не могут зависеть от времени в силу его однородности. Они также не могут зависеть от координат по причине отсутствия внешних полей, т. е. являются константами. Для нахождения $\hat{\boldsymbol{\alpha}}, \hat{\beta}$ перепишем уравнение (3.33) в виде:

$$\left[\mathrm{i}\hbar\,\frac{\partial}{\partial t} - c\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\boldsymbol{p}} - mc^2\hat{\beta}\right]\Psi = 0. \tag{3.35}$$

Если мы «сквадрируем» уравнение (3.35) (т. е. повторно подействуем на него оператором, эрмитово-сопряженным оператору в квадратных скобках: $[\ldots]^{\dagger}[\ldots]$), то получим уравнение второго порядка (3.29). Как известно, релятивистски-ковариантным уравнением второго порядка является уравнение Клейна – Гордона (3.5). В силу универсального релятивистского соотношения между энергией и импульсом (3.4) уравнению Клейна – Гордона удовлетворяет движение *любой* частицы. Чтобы уравнение (3.29) не противоречило уравнению Клейна – Гордона, необходимо, чтобы константы $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ и $\hat{\beta}$ удовлетворяли соотношениям (3.30). Но обычные числа таким соотношениям *не удовлетворяют*. Поэтому $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ и $\hat{\beta}$ должны быть *матрицами* некоторой размерности n, а волновая функция Ψ должна состоять из n компонент. Дальнейшие рассуждения о структуре этих матриц приведены выше.

3.4. Свободное движение в теории Дирака

Исследуем вначале стационарные состояния в теории Дирака. Для этого будем искать решение уравнения (3.33) в виде

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \Phi(\boldsymbol{r}) \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varepsilon t\right) \tag{3.36}$$

с неизвестным параметром ε. Подставляя (3.36) в (3.33), приходим к уравнению для четырехкомпонентной функции $\Phi(\boldsymbol{r})$:

$$\hat{H}_{\mathcal{D}}\Phi(\boldsymbol{r}) = \varepsilon\Phi(\boldsymbol{r}), \tag{3.37}$$

формально совпадающему с нерелятивистским стационарным уравнением Шредингера. Величина ε определяет по-прежнему зависимость волновых функций стационарных состояний от времени. Выразим четырехкомпонентную функцию $\Phi(\boldsymbol{r})$ через две двухкомпонентные:

$$\Phi(\boldsymbol{r}) = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}, \tag{3.38}$$

где

$$\varphi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \qquad \chi = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}.$$

Подстановка (3.38) в (3.37) с учетом (3.34) приводит к системе двух матричных уравнений для φ и χ:

$$\begin{aligned} (mc^2 - \varepsilon)\varphi + c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}\chi = 0, \\ c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}\varphi - (mc^2 + \varepsilon)\chi = 0. \end{aligned} \tag{3.39}$$

Будем искать решения системы (3.39) в виде $\chi = \chi_0 \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{pr}/\hbar)$ и $\varphi = \varphi_0 \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{pr}/\hbar)$, что, очевидно, соответствует движению частицы с определенным импульсом $\boldsymbol{p}$. В этом случае система уравнений (3.39) эквивалентна системе линейных однородных алгебраических уравнений с постоянными коэффициентами χ_0, φ_0 (поскольку $\hat{\boldsymbol{p}} \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{pr}/\hbar) = \boldsymbol{p} \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{pr}/\hbar)$):

$$\begin{aligned} (mc^2 - \varepsilon)\varphi_0 + c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{p}\chi_0 = 0, \\ c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{p}\varphi_0 - (mc^2 + \varepsilon)\chi_0 = 0. \end{aligned} \tag{3.40}$$

Система (3.40) имеет нетривиальные решения, если ее детерминант обращается в нуль:

$$\begin{vmatrix} mc^2 - \varepsilon & c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{p} \\ c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{p} & -(mc^2 + \varepsilon) \end{vmatrix} = 0.$$

Данное условие позволяет найти значения неизвестного параметра ε. Раскрывая детерминант с использованием тождества

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{a})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{b}) = \boldsymbol{ab} + \mathrm{i}\hat{\boldsymbol{\sigma}}[\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}], \tag{3.41}$$

находим

$$c^2p^2 + m^2c^4 - \varepsilon^2 = 0,$$

или

$$\varepsilon = \pm E_p, \tag{3.42}$$

где

$$E_p = c\sqrt{p^2 + m^2c^2} \tag{3.43}$$

— энергия частицы. Двум знакам в (3.42) соответствуют два типа решений уравнения Дирака. Состояния с $\varepsilon = +E_p$ иногда называют состояниями «с положительной энергией». Соответственно, состояния с

$\varepsilon = -E_p$ будут состояниями «с отрицательной энергией» (терминология П.А.М. Дирака).

Если ε определяется из (3.42), то с помощью (3.40) можно одну двухкомпонентную функцию выразить через другую, например, χ_0 через φ_0:

$$\chi_0 = \frac{c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{p}}{mc^2 + \varepsilon}\,\varphi_0. \tag{3.44}$$

Для состояний с определенным импульсом $\boldsymbol{p}$ зависимость $\varphi(\boldsymbol{r})$ выражается плоской волной. Поэтому φ имеет вид:

$$\varphi = \frac{Nu}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\,\boldsymbol{p}\boldsymbol{r}\right), \tag{3.45}$$

где N — нормировочный множитель, u — не зависящий от координат спинор с компонентами u_1 и u_2:

$$u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}.$$

Он обычно нормируется условием

$$u^\dagger u = |u_1|^2 + |u_2|^2 = 1. \tag{3.46}$$

Итак, функция Дирака $\Phi(\boldsymbol{r})$ для состояний свободного движения с энергией E_p, импульсом $\boldsymbol{p}$ и знаком λ может быть записана в виде:

$$\boxed{\Phi_{\boldsymbol{p}\lambda}(\boldsymbol{r}) = \frac{N}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \begin{pmatrix} u \\ \frac{c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{p}}{mc^2+\lambda E_p}u \end{pmatrix} \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\,\boldsymbol{p}\boldsymbol{r}\right)} \tag{3.47}$$

где λ может принимать одно из двух значений $+1$ или -1 в соответствии с (3.42). Выражение в круглых скобках имеет 4 компоненты и называется *биспинором*.

Нормировочный множитель N в (3.47) вычисляется из условия

$$\int \Phi^\dagger_{\boldsymbol{p}'\lambda'}(\boldsymbol{r})\Phi_{\boldsymbol{p}\lambda}(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^3r = \delta_{\lambda'\lambda}\delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}) \tag{3.48}$$

в соответствии с правилом нормировки собственных функций операторов с дискретным и непрерывным спектрами. После интегрирования по координате с функциями (3.47) получаем следующее соотношение для нормировочного множителя N:

$$|N|^2 \begin{pmatrix} u^\dagger & u^\dagger \dfrac{c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{p}}{mc^2 + \lambda' E_p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ \frac{c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{p}}{mc^2+\lambda E_p}u \end{pmatrix} = \delta_{\lambda'\lambda}. \tag{3.49}$$

С учетом допустимых значений $\lambda = \pm 1$ имеем:

$$\lambda'\lambda = \left\{ \begin{array}{r} 1, \ \lambda = \lambda' \\ -1, \ \lambda \neq \lambda' \end{array} \right\} = 2\delta_{\lambda'\lambda} - 1, \qquad (3.50)$$
$$\lambda' + \lambda = 2\delta_{\lambda'\lambda}\mathrm{sign}\lambda = 2\lambda\delta_{\lambda'\lambda}.$$

Матричное произведение в (3.49) вычисляется с использованием соотношений (3.41), (3.43), (3.46), (3.50):

$$\Big(\ \dots \ \Big) \Big(\ \vdots \ \Big) = u^\dagger u + u^\dagger \frac{c^2(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{p})^2}{(mc^2 + \lambda' E_p)(mc^2 + \lambda E_p)} u =$$

$$= \underbrace{u^\dagger u}_{1} \left\{ 1 + \frac{c^2 \boldsymbol{p}^2}{m^2c^4 + (\lambda' + \lambda)mc^2 E_p + \lambda'\lambda E_p^2} \right\} = \frac{2\delta_{\lambda'\lambda} E_p (E_p + \lambda mc^2)}{(mc^2 + \lambda' E_p)(mc^2 + \lambda E_p)}.$$

Для случая $\lambda = \lambda'$ имеем [2]:

$$\Big(\ \dots \ \Big) \Big(\ \vdots \ \Big) = \frac{2E_p(E_p + \lambda mc^2)}{(mc^2 + \lambda E_p)^2} = \frac{2E_p(\lambda^2 mc^2 + \lambda E_p)}{\lambda(mc^2 + \lambda E_p)^2} =$$

$$= (\lambda = \pm 1) = \frac{2\lambda E_p}{mc^2 + \lambda E_p}.$$

Таким образом,

$$\boxed{N = \sqrt{\frac{mc^2 + \lambda E_p}{2\lambda E_p}}}$$

Рассмотрим (3.47) при $\lambda = +1$ в *нерелятивистском* приближении, т. е.

$$\varepsilon = E_p = mc^2 + E', \quad \text{где} \quad E' \ll mc^2.$$

Из (3.40) следует, что при условии $p \ll mc$

$$\chi_0 = \frac{c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{p}}{2mc^2 + E'} \varphi_0 \approx \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{p}}{2mc} \varphi_0 \ll \varphi_0. \qquad (3.51)$$

Таким образом, если классическая скорость частицы мала по сравнению со скоростью света, то, согласно (3.38), (3.51), две компоненты биспинора, составляющие φ, будут много больше двух других компонент, составляющих столбец χ. По этой причине φ часто называется «большой» компонентой, а χ — «малой». Для состояний с $\lambda = -1$ все

[2] Случай $\lambda \neq \lambda'$ не интересен, так как скалярное произведение волновых функций обращается в нуль.

наоборот: φ — «малая» компонента, χ — «большая». Рекомендуем убедиться самостоятельно.

Получим теперь релятивистские поправки к плотностям заряда и тока в состояниях с $\lambda = +1$. Если частица не обладает определенным значением импульса, то связь между «большой» и «малой» компонентами биспинора в соответствии с (3.39) может быть записана в в виде

$$\chi \approx \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}}{2mc}\,\varphi = -\mathrm{i}\hbar\,\frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{\nabla}\varphi}{2mc}. \tag{3.52}$$

Из (3.28) получаем приближенные выражения для плотности заряда

$$\rho_e = e(\varphi^\dagger\varphi + \chi^\dagger\chi) \overset{(3.52)}{\approx} e\varphi^\dagger\left(1 + \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{4m^2c^2}\right)\varphi \tag{3.53}$$

и тока

$$\begin{aligned}\boldsymbol{j}_e \overset{(3.32)}{=} ce(\varphi^\dagger\hat{\boldsymbol{\sigma}}\chi + \chi^\dagger\hat{\boldsymbol{\sigma}}\varphi) \overset{(3.52)}{\approx} -\frac{\mathrm{i}\hbar e}{2m}[\varphi^\dagger\hat{\boldsymbol{\sigma}}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{\nabla}\varphi) - (\boldsymbol{\nabla}\varphi^\dagger\hat{\boldsymbol{\sigma}})\hat{\boldsymbol{\sigma}}\varphi] = \\ = \frac{e\hbar}{2m\mathrm{i}}(\varphi^\dagger\boldsymbol{\nabla}\varphi - (\boldsymbol{\nabla}\varphi^\dagger)\varphi) + \frac{e\hbar}{2m}\,\mathrm{rot}(\varphi^\dagger\hat{\boldsymbol{\sigma}}\varphi).\end{aligned} \tag{3.54}$$

При выводе формулы (3.54) использовались тождества:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{\nabla}\varphi) = \boldsymbol{\nabla}\varphi + \mathrm{i}\,\mathrm{rot}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\varphi), \quad (\boldsymbol{\nabla}\varphi^\dagger, \hat{\boldsymbol{\sigma}})\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \boldsymbol{\nabla}\varphi^\dagger - \mathrm{i}\,\mathrm{rot}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\varphi^\dagger),$$

которые можно проверить с использованием свойств матриц Паули. Первое слагаемое в (3.54) совпадает с нерелятивистским выражением плотности тока для частицы без спина, второе слагаемое учитывает спин частицы.

3.5. Спин электрона в теории Дирака

В записи волновой функции свободного движения (3.47) с импульсом $\boldsymbol{p}$ и знаком λ не конкретизирован вид спинора u, нормированного лишь условием (3.46). Покажем, что состояния (3.47) могут различаться значением еще одной физической величины, которая, как будет показано ниже, обусловлена наличием у частицы спина. Для этого введем оператор

$$\frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\Sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}, \tag{3.55}$$

где

$$\hat{\boldsymbol{\Sigma}} = \begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{\sigma}} & 0 \\ 0 & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \end{pmatrix}.$$

Нетрудно проверить, что оператор $\hat{\boldsymbol{\Sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}$ коммутирует с гамильтонианом (3.34), т. е. $[\hat{H}_{\mathcal{D}}, \hat{\boldsymbol{\Sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}] = 0$. Таким образом, имеет место сохранение некоторой физической характеристики электрона. Направим ось Oz вдоль

вектора сохраняющегося импульса $\boldsymbol{p}$. Тогда будет сохраняться величина, изображаемая оператором

$$\frac{\hbar}{2}\hat{\Sigma}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Эта величина имеет два собственных значения $\pm\frac{\hbar}{2}$ и называется *спиральностью*. Нетрудно показать, что соответствующие этим собственным значениям спиноры u имеют вид:

$$u^{(+)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad u^{(-)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

как и собственные спиноры оператора $\hat{\sigma}_z$ (спиноры Паули). Как следует из вышесказанного, спиральность представляет собой проекцию спина на направление импульса.

Итак, уравнение Дирака предсказывает наличие у свободного электрона еще одной степени свободы — проекции спина на направление импульса. В нерелятивистской теории для объяснения опыта Штерна–Герлаха выдвигается гипотеза о наличии у электрона собственного момента количества движения. Наблюдаемые значения проекции спина $\pm\frac{\hbar}{2}$ устанавливаются в другой гипотезе, выдвинутой Уленбеком и Гаудсмитом. В представленной же здесь последовательной релятивистской квантовой теории существование у электрона спина является естественным следствием, не требующим выдвижения гипотез *ad hoc*.

Наличие спиновой степени свободы требует дополнить условие ортонормировки (3.48). Пусть m_s — квантовое число, соответствующее спиральности и принимающее значения $\pm\frac{1}{2}$. Тогда условие ортонормировки принимает вид:

$$\int \Phi^{\dagger}_{\boldsymbol{p}'\lambda' m'_s}(\boldsymbol{r})\Phi_{\boldsymbol{p}\lambda m_s}(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^3 r = \delta_{\lambda'\lambda}\delta_{m'_s m_s}\delta(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}),\ \lambda',\lambda = \pm 1,\ m'_s, m_s = \pm\frac{1}{2}.$$

3.6. Полный момент импульса релятивистского электрона

Выше было показано, что в состояниях с *определенным импульсом* $\boldsymbol{p}$ сохраняется также *проекция* спина электрона на направление импульса. Как появляется в релятивистской квантовой теории оператор

спина электрона $\hat{\boldsymbol{s}}$ в векторном виде, хорошо видно при анализе состояний электрона с *определенным моментом импульса*. В нерелятивистской теории такие состояния являются собственными функциями операторов квадрата орбитального момента $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ и одной из его проекций $\hat{L}_i$ (например, $\hat{L}_z$), которые коммутируют с гамильтонианом как свободного электрона, так и при наличии центрального поля. Однако для релятивистского электрона, описываемого уравнением Дирака, орбитальный момент уже *не сохраняется* даже в случае свободного движения. Для этого рекомендуем самостоятельно убедиться в том, что

$$[\hat{\boldsymbol{L}}, \hat{H}_{\mathcal{D}}] = \mathrm{i}\hbar c[\hat{\boldsymbol{\alpha}} \times \hat{\boldsymbol{p}}] \neq 0.$$

В частности, $[\hat{L}_z, \hat{H}_{\mathcal{D}}] = \mathrm{i}\hbar c(\hat{\alpha}_x \hat{p}_y - \hat{\alpha}_y \hat{p}_x)$.

Вместе с тем *полный момент импульса*, оператор которого вводится соотношением

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{\sigma}} & 0 \\ 0 & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \end{pmatrix} = \hat{\boldsymbol{L}} + \begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{s}} & 0 \\ 0 & \hat{\boldsymbol{s}} \end{pmatrix}, \tag{3.56}$$

при релятивистском движении свободного электрона (а также для электрона в центральном поле, энергия $U(r)$ взаимодействия с которым просто добавляется к гамильтониану $\hat{H}_{\mathcal{D}}$ свободного электрона) сохраняется. Предлагаем для этого самостоятельно проверить коммутативность оператора $\hat{H}_{\mathcal{D}} + U(r)$ с операторами $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ и $\hat{J}_z$. Напомним, что коммутационные соотношения для декартовых компонент $\hat{\boldsymbol{J}}$ такие же, как и у орбитального момента или спина:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_k] = \mathrm{i}\hbar \sum_l \varepsilon_{ikl} \hat{J}_l, \quad [\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_i] = 0,$$

поскольку операторы $\hat{\boldsymbol{L}}$ и $\hat{\boldsymbol{s}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}$, входящие в $\hat{\boldsymbol{J}}$, действуют на разные переменные и, следовательно, коммутируют. Собственные функции и собственные значения операторов $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ и $\hat{J}_z$ приведены в конце раздела 1.6.3. Здесь мы лишь подчеркнем, что, ввиду наличия спина, эти собственные значения всегда отличны от нуля.

Таким образом, для релятивистского электрона аналогом сохраняющегося момента импульса в нерелятивистской квантовой теории является физическая величина, соответствующая оператору $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{s}}$ (где мы для краткости не используем четырехмерную запись). Это выражение подтверждает правильность гипотезы Уленбека–Гаудсмита о наличии у электрона «собственного», не связанного с механическим движением момента импульса.

3.7. Релятивистские поправки к уравнению Шредингера

В нерелятивистской теории наличие у электрона спина требовало модификации уравнения Шредингера в присутствии внешних электромагнитных полей. В частности, наличие постоянного внешнего магнитного поля требует замены уравнения Шредингера уравнением Паули при анализе эффекта Зеемана. Более того, даже в отсутствии внешних полей учет эффектов тонкой структуры при анализе спектров щелочных атомов требует введения оператора спин-орбитального взаимодействия. Уравнение Дирака позволяет последовательным образом получить указанные выше модификации уравнения Шредингера из точной релятивистской квантовой теории, рассматривая предельный случай $c \to \infty$ (или $(v/c) \ll 1$, где v — скорость электрона).

Напомним, что для частицы в электромагнитном поле, описываемом скалярным и векторным потенциалами $A_0(\boldsymbol{r}, t)$ и $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)$, оператор механического импульса $\hat{\boldsymbol{p}}$ должен быть заменен на оператор канонического импульса, т. е.:

$$\hat{\boldsymbol{p}} \to \hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t), \tag{3.57}$$

а к оператору Гамильтона добавляется потенциальная энергия $eA_0(\boldsymbol{r}, t)$. Таким образом, при наличии электромагнитного поля уравнение Дирака (3.33) с гамильтонианом (3.34) заменяется следующим уравнением:

$$\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[c\hat{\boldsymbol{\alpha}}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)\right) + eA_0(\boldsymbol{r}, t) + mc^2\beta\right]\Psi} \tag{3.58}$$

а система матричных уравнений (3.39) в случае стационарных электромагнитных полей с потенциалами $A_0(\boldsymbol{r})$ и $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ принимает вид:

$$\begin{aligned}(\varepsilon - eA_0 - mc^2)\varphi &= c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\chi,\\ (\varepsilon - eA_0 + mc^2)\chi &= c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\varphi.\end{aligned} \tag{3.59}$$

Рассмотрим некоторые частные предельные случаи уравнения Дирака (3.59) для электрона в стационарном электромагнитном поле.

3.7.1. Вывод уравнения Паули из уравнения Дирака

Исследуем (3.59) для *нерелятивистского движения в слабом поле*, когда выполняются неравенства:

$$\varepsilon = E' + mc^2, \qquad |E' - eA_0| \ll mc^2.$$

Тогда система уравнений (3.59) преобразуется так:

$$\begin{aligned} E'\varphi &= c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\chi + eA_0\varphi, \\ \chi &= \frac{c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)}{E' + 2mc^2 - eA_0}\,\varphi \approx \frac{1}{2mc}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\varphi. \end{aligned} \tag{3.60}$$

Подставляя значения χ из второго уравнения системы (3.60) в первое, приходим к уравнению, содержащему только функцию φ:

$$\frac{1}{2m}\left\{\boldsymbol{\sigma}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2\right\}\varphi + eA_0\varphi = E'\varphi. \tag{3.61}$$

Используя тождество (3.41), находим:

$$\left[\boldsymbol{\sigma}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right]^2 = \left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 - \frac{e\hbar}{c}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{A}.$$

Подставляя это выражение в (3.61) и вводя индукцию магнитного поля $\boldsymbol{B} = \mathrm{rot}\,\boldsymbol{A}$, получаем уравнение Паули для частицы с зарядом e и спином $\frac{1}{2}$:

$$\left\{\frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + eA_0 - \frac{e\hbar}{2mc}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{B})\right\}\varphi = E'\varphi. \tag{3.62}$$

Как видно, уравнение (3.62) содержит слагаемое, обусловленное взаимодействием собственного магнитного момента электрона с внешним полем, т. е. член $-\hat{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{B}$, где

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e\hbar}{2mc}\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{e}{mc}\hat{\boldsymbol{s}}$$

— оператор собственного магнитного момента.

Таким образом, теория Дирака объясняет не только наличие спина (т. е. не связанного с орбитальным движением механического момента импульса) у электрона, но и дает правильное значение связанного с ним магнитного момента (т. е. объясняет «необычное» гиромагнитное отношение в формуле (1.1)).

Для электрона, уже находящегося в поле с потенциальной энергией $V(\boldsymbol{r})$, полученное ранее уравнение Паули в форме (1.30) следует из уравнения (3.62), если сделать в нем замену $eA_0 \to e\varphi + V(\boldsymbol{r})$.

3.7.2. Спин-орбитальное взаимодействие в теории Дирака

Рассмотрим движение заряженной частицы со спином $\frac{1}{2}$ во внешнем поле $V(\boldsymbol{r})$ с точностью до слагаемых порядка v^2/c^2. Для этого в системе (3.60) положим $\boldsymbol{A} \equiv 0,\ eA_0 = V(\boldsymbol{r})$.

$$[E' - V(\boldsymbol{r})]\varphi = c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}\chi, \tag{3.63}$$

$$[2mc^2 + E' - V(\boldsymbol{r})]\chi = c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}\varphi. \tag{3.64}$$

Вычислим из уравнения (3.64) функцию χ с точностью до первой степени отношения $(E' - V)/(mc^2)$. Подставляя значение

$$\chi = \left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2}\right) \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}}{2mc}\,\varphi$$

в уравнение (3.63), приходим к уравнению для функции φ:

$$(E' - V)\varphi = \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}}{2m}\left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2}\right)\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}\,\varphi\,. \tag{3.65}$$

Для преобразования правой части (3.65) воспользуемся вспомогательным тождеством

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\boldsymbol{p}})f(\boldsymbol{r})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\boldsymbol{p}}) \overset{(3.41)}{=} f(\boldsymbol{r})\hat{\boldsymbol{p}}^2 - \mathrm{i}\hbar\{(\operatorname{grad} f)\hat{\boldsymbol{p}} + \mathrm{i}\hat{\boldsymbol{\sigma}}[(\operatorname{grad} f) \times \hat{\boldsymbol{p}}]\}.$$

Тогда уравнение (3.65) приобретает вид:

$$\hat{H}'\varphi = E'\varphi, \tag{3.66}$$

где

$$\hat{H}' = \left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2}\right)\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} + V + \frac{\hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}}{4m^2c^2}[(\operatorname{grad} V) \times \hat{\boldsymbol{p}}] - \frac{\mathrm{i}\hbar}{4m^2c^2}(\operatorname{grad} V)\hat{\boldsymbol{p}}. \tag{3.67}$$

Чтобы последовательно учесть в (3.66) все слагаемые вплоть до порядка v^2/c^2, следует помнить, что функция φ, согласно (3.53), нормирована с этой точностью условием

$$\frac{1}{e}\int \rho_e(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^3r = \int \varphi^\dagger\left(1 + \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{4m^2c^2}\right)\varphi\,\mathrm{d}^3r = 1, \tag{3.68}$$

которое отличается от обычного условия нормировки $\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$. Поэтому вместо функции φ удобно ввести другую функцию:

$$\Phi = \hat{g}\varphi, \tag{3.69}$$

такую, чтобы для нее выполнялось обычное условие нормировки:

$$\int \Phi^\dagger\Phi\,\mathrm{d}^3r = \int \varphi^\dagger\hat{g}^\dagger\hat{g}\varphi\,\mathrm{d}^3r = 1. \tag{3.70}$$

Сравнивая (3.70) с (3.68), можно найти явный вид *неунитарного* оператора $\hat{g}$ (с точностью до несущественного фазового множителя):

$$\hat{g} = \left(1 + \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{4m^2c^2}\right)^{\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{8m^2c^2}. \tag{3.71}$$

Преобразование функций (3.69) должно сопровождаться соответствующим преобразованием гамильтониана H' в уравнении (3.66), чтобы это уравнение приобрело вид $\hat{H}\Phi = E'\Phi$:

$$\begin{aligned}\hat{H}' \to \hat{H} = \hat{g}\hat{H}'\hat{g}^{-1} &\overset{(3.71)}{=} \\ =\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} + V(r) - \frac{[E' - V(\boldsymbol{r})]^2}{2mc^2} &+ \frac{\hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}}{4m^2c^2}[(\operatorname{grad} V) \times \hat{\boldsymbol{p}}] - \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2 V(\boldsymbol{r}).\end{aligned} \tag{3.72}$$

Первые два слагаемых в (3.72) соответствуют нерелятивистскому гамильтониану. Остальные слагаемые учитывают *все* релятивистские поправки порядка v^2/c^2. В этом легко убедиться, если учесть, что

$$\hbar \operatorname{grad} V \sim \frac{\hbar V}{a} \sim pV \quad \text{и} \quad \hbar^2\nabla^2 V \sim \frac{\hbar^2 V}{a^2} \sim p^2 V,$$

где a — характерный размер системы.

Итак, релятивистскую поправку к гамильтониану нерелятивистской частицы со спином $\frac{1}{2}$ в потенциальном поле $V(\boldsymbol{r})$ можно представить в виде:

$$\hat{W} = \hat{V}_{\mathrm{D}} + \hat{V}_{\mathrm{r}} + \hat{V}_{\mathrm{so}}.$$

Здесь

$$\hat{V}_{\mathrm{D}} = -\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2 V$$

— так называемая поправка Дарвина (или оператор контактного взаимодействия). В кулоновском поле $V(\boldsymbol{r}) = -Ze^2/r$:

$$\hat{V}_{\mathrm{D}} = -\frac{\pi\hbar^2 e^2 Z}{2m^2c^2}\delta(\boldsymbol{r}).$$

Данная поправка определяет дополнительную энергию взаимодействия электрона с ядром в s-состояниях.

$$\hat{V}_r = -\frac{[E' - V]^2}{2mc^2}$$

— поправка к нерелятивистскому оператору кинетической энергии, обусловленная релятивистским соотношением (3.4) между энергией и импульсом.

$$\hat{V}_{\mathrm{so}} = \frac{\hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}}{4m^2c^2}[(\operatorname{grad} V) \times \hat{\boldsymbol{p}}] \tag{3.73}$$

— *оператор спин-орбитального взаимодействия.* В центрально-симметричном поле $V(\boldsymbol{r}) = V(r)$ выражение (3.73) переходит в (1.70). Таким образом, последовательная релятивистская теория позволяет получить константу $A = (2m^2c^2)^{-1}$ в (1.69).

Глава 4.

Описание состояния с помощью матрицы плотности

4.1. Смешанные состояния

До сих пор мы рассматривали системы, находящиеся в так называемых *чистых* состояниях (см. ч. 1, пп. 1.2, 1.16). Чистому состоянию всегда можно сопоставить волновую функцию. Но квантовая система может находиться и в *смешанном* состоянии, которое *нельзя описать волновой функцией*. Раньше мы не имели дела с такими состояниями, хотя они вполне реальны и могут быть приготовлены экспериментально практически для любой квантовой системы, а значит, и требуется развитие соответствующего формализма для расчета средних значений физических величин квантовой системы, находящейся в смешанном состоянии. Примером смешанного состояния может быть состояние пучка неполяризованных электронов.

Более простой пример смешанного состояния — *состояние двухуровневой системы* (с базисными (чистыми) состояниями, описываемыми волновыми функциями ψ_1 и ψ_2 с энергиями E_1 и E_2), *заданное вероятностями* $w_1 = |a_2|^2$ *и* $w_1 = |a_2|^2$ *ее обнаружения в чистых состояниях* ψ_1 *и* ψ_2 (причем $w_1 + w_2 = 1$, как и должно быть, а $a_{1,2}$ — некие комплексные числа с известными модулями $\sqrt{w_1}$ и $\sqrt{w_2}$). Действительно, заданному таким образом состоянию нельзя сопоставить определенную волновую функцию ψ: это можно было бы сделать, записав ψ как $\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2$, но имеющаяся информация недостаточна для определения разности фаз комплексных чисел $a_{1,2}$. Тем не менее, даже без знания волновой функции естественно ожидать, что среднее значение энергии в рассматриваемом смешанном состоянии будет $w_1E_1 + w_2E_2$ (и, как мы увидим ниже, этот результат оказывается верным!). То есть знание волновой функции (в том или ином представлении) любого из возможных состояний рассматриваемой квантовой системы не является необходимым условием для возможности расчета средних значений физических величин в этом состоянии (которые только и измеряются экспериментально).

Смешанное состояние можно рассматривать как *некогерентную смесь чистых состояний* $\Psi^{(i)}$ со статическими весами W_i — вещественными положительными числами, удовлетворяющими соотноше-

нию $\Sigma W_i = 1$. Понятие «некогерентная смесь» означает [1], что при вычислении среднего значения $\langle F \rangle$ какой-либо физической величины F в смешанном состоянии необходимо вначале определить значения этой величины в чистых состояниях $\Psi^{(i)}$, т. е. вычислить

$$\langle F^{(i)} \rangle = \int \Psi^{(i)*} \hat{F} \Psi^{(i)} \, \mathrm{d}\xi, \tag{4.1}$$

а затем полученные величины усреднить, используя статические веса W_i; тогда

$$\langle F \rangle = \sum_i W_i \langle F^{(i)} \rangle. \tag{4.2}$$

Рассмотрим теперь чистые состояния, которые определяются конечным числом собственных функций некоторого оператора. Например, состояния спина электрона определяются суперпозицией двух паулиевских спиноров $\chi_\pm$, соответствующих проекциям спина $\pm\frac{\hbar}{2}$ на выделенное направление.

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

$$\Psi^{(i)} = \sum_{n'} a^{(i)}_{n'} \psi_{n'}, \qquad \sum_{n'} |a^{(i)}_{n'}|^2 = 1, \tag{4.3}$$

где $\psi_{n'}$ — собственная функция некоторого линейного эрмитова оператора $\hat{f}$:

$$\hat{f}\psi_{n'} = f_{n'}\psi_{n'},$$

f_n — соответствующее $\psi_{n'}$ собственное значение. Другими словами, существует f-представление чистого состояния $\Psi^{(i)}$.

Подставляя (4.3) в (4.1), можно убедиться, что среднее значение величины F в чистом состоянии $\Psi^{(i)}$ будет вычисляться по правилу:

$$\langle F^{(i)} \rangle = \sum_{n\,n'} F_{n\,n'} a^{(i)*}_n a^{(i)}_{n'}, \tag{4.4}$$

где

$$F_{n\,n'} = \langle n|\hat{F}|n'\rangle = \int \psi^*_n \hat{F} \psi_{n'} \, \mathrm{d}\xi \tag{4.5}$$

— матричные элементы $\hat{F}$ в f-представлении. Теперь с помощью (4.2) находим:

$$\langle F \rangle = \sum_{n\,n'} F_{n\,n'} \sum_i W_i \, a^{(i)*}_n a^{(i)}_{n'}. \tag{4.6}$$

[1] Это означает также, что в смешанном состоянии становятся ненаблюдаемыми интерференционные явления, обусловленные интерференцией (когерентностью) различных компонент волновой функции чистого состояния.

Введем далее матрицу с элементами

$$\rho_{n'\,n} = \sum_i W_i a_n^{(i)*} a_{n'}^{(i)}, \tag{4.7}$$

тогда равенство (4.6) можно в соответствии с правилом перемножения матриц записать более кратко:

$$\boxed{\langle F \rangle = \sum_{n\,n'} F_{n\,n'} \rho_{n'\,n} = \sum_n (\hat{F}\hat{\rho})_{nn} = \mathrm{Sp}(\hat{F}\hat{\rho})} \tag{4.8}$$

Квадратная матрица $\rho_{n'\,n}$ называется *матрицей плотности* (или *статистическим оператором* $\hat{\rho}$). Матрица плотности впервые была введена в квантовую теорию Л.Д. Ландау и независимо Й. фон Нейманом.

Зная матрицу плотности $\hat{\rho}$, можно вычислить среднее значение любой физической величины, характеризующей систему. Следовательно, *смешанное состояние системы может быть полностью описано с помощью матрицы плотности* $\hat{\rho}$.

4.2. Свойства матрицы плотности

Равенство (4.8) можно рассматривать как определение матрицы плотности. Оно позволяет путем измерения средних значений некоторых величин в смешанном состоянии найти матрицу плотности данного состояния, т. е. определить все (вообще говоря, комплексные) элементы этой матрицы. Размерность матрицы плотности соответствует числу независимых состояний, используемых для характеристики чистого состояния в (4.3). В некоторых случаях это число может быть и бесконечным. Состояние поляризации электронов характеризуется двумя спиновыми функциями, следовательно, число строк (столбцов) в матрице будет $N = 2$. В частности, в случае естественной поляризации матрица плотности диагональна и имеет вид:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Комплексная матрица размерности $N \times N$ состоит из N^2 комплексных элементов. Однако не все они независимы. Из условия вещественности средних значений (4.8) следует *самосопряженность* матрицы плотности:

$$\boxed{\rho_{n\,n'} = \rho^*_{n'\,n}, \quad \text{или} \quad \hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger.} \tag{4.9}$$

Требование, чтобы единичный оператор давал среднее значение, равное 1, приводит к *условию нормировки* матрицы плотности:

$$\boxed{\mathrm{Sp}\,\hat{\rho} = 1.} \tag{4.10}$$

Условие эрмитовости (4.9) сводит N^2 комплексных элементов $\rho_{n\,n'}$ к N^2 независимым вещественным параметрам. Условие (4.10) уменьшает число независимых вещественных параметров до $N^2 - 1$ (проверить самостоятельно!). В частности, при $N = 2$ матрица плотности будет иметь общую структуру вида:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} a & b + \mathrm{i}c \\ b - \mathrm{i}c & 1 - a \end{pmatrix},$$

где a, b, c — вещественные параметры; $0 \leqslant a \leqslant 1$. Например, состояние поляризации электронов полностью определяется заданием всех *трех* компонент вектора поляризации $\boldsymbol{\mathcal{P}}$.

Чистые состояния являются *частным случаем* смешанных. Для чистых состояний в сумме (4.2) сохранится только одно слагаемое (например, i-е) и тогда

$$\langle F \rangle = \langle F^{(i)} \rangle = \sum_{n\,n'} a_n^{(i)*} a_{n'}^{(i)} F_{n\,n'}.$$

С учетом нормировки коэффициентов $\{a_n^{(i)}\}$ (см. (4.3) получаем:

$$\boxed{\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}.} \tag{4.11}$$

Это равенство является *критерием «чистоты»* рассматриваемого состояния квантовой системы.

4.3. Уравнение движения для матрицы плотности

Как известно, зависимость волновой функции $\Psi^{(i)}$ от времени определяется временным уравнением Шредингера

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \Psi^{(i)}}{\partial t} = \hat{H}\Psi^{(i)}, \tag{4.12}$$

где $\hat{H}$ — гамильтониан квантовой системы. Получим аналог уравнения (4.12) для матрицы плотности, описывающий ее эволюцию во времени.

Согласно (4.7), элементы матрицы плотности определяются формулой

$$\rho_{n'\,n}(t) = \sum_i W_i\, a_n^{(i)*}(t) a_{n'}^{(i)}(t). \tag{4.13}$$

При этом зависимость от времени входит только через коэффициенты $\{a_n^{(i)}(t)\}$. Из (4.13) следует, что

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{n'\,n}(t) = \sum_i W_i \left[\frac{\partial a_n^{(i)*}}{\partial t} a_{n'}^{(i)}(t) + a_n^{(i)*}(t) \frac{\partial a_{n'}^{(i)}}{\partial t} \right]. \tag{4.14}$$

Для определения производных $\dfrac{\partial a_n^{(i)}}{\partial t}$ подставим разложение

$$\Psi^{(i)}(\xi, t) = \sum_{n'} a_{n'}^{(i)}(t)\psi_{n'}(\xi)$$

в уравнение Шредингера (4.12). Проецируя затем его на $\psi_m(\xi)$, приходим к системе уравнений для коэффициентов $a_m^{(i)}$:

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial a_m^{(i)}}{\partial t} = \sum_n \langle m|\, \hat{H}\, |n\rangle\, a_n^{(i)}(t), \tag{4.15}$$

где $\langle m|\, \hat{H}\, |n\rangle \equiv \int \psi_m^*(\xi)\hat{H}\psi_n(\xi)\,\mathrm{d}\xi$. Подставляя (4.15) в (4.14), учитывая (4.13) и эрмитовость матрицы $\langle m|\, \hat{H}\, |n\rangle$, получаем уравнение для $\rho_{n'\,n}(t)$:

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\rho_{n'\,n}(t) = \sum_l [\langle n'|\hat{H}|l\rangle\rho_{ln} - \rho_{n'\,l}\langle l|\hat{H}|n\rangle]. \tag{4.16}$$

Его можно переписать в операторном виде:

$$\boxed{\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}].} \tag{4.17}$$

Уравнения (4.16), (4.17) решают поставленную задачу, так как они позволяют определять матрицу плотности для любого момента времени, если она известна в какой-либо начальный момент времени.

Уравнение (4.17) иногда называют *квантовым уравнением Лиувилля*, так как оно соответствует уравнению Лиувилля для классической функции распределения в статической физике. Если гамильтониан не зависит явно от времени, то из (4.17) следует:

$$\hat{\rho}(t) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right). \tag{4.18}$$

Предлагаем сравнить (4.18) с оператором эволюции квантовой системы во времени в представлении Шредингера.

Если же и $\hat{f} = \hat{H}$, то матричные элементы $\langle m|\hat{H}|n\rangle$ имеют особенно простой вид:

$$\langle m|\,\hat{H}\,|n\rangle = E_n\delta_{mn}, \tag{4.19}$$

где $\{E_n\}$ — энергии стационарных состояний квантовой системы. Подставляя (4.19) в (4.16), находим для этого случая:

$$\mathrm{i}\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\,\rho_{n'\,n}(t) = (E_{n'} - E_n)\rho_{n'\,n}(t). \tag{4.20}$$

Уравнение (4.20) легко интегрируется. Если в момент $t = 0$ элементы матрицы плотности $\rho_{n'\,n}(0)$ заданы, то

$$\rho_{n'\,n}(t) = \rho_{n'\,n}(0)\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_n - E_{n'})t\right\}.$$

Таким образом, *в базисе стационарного гамильтониана элементы матрицы плотности с течением времени изменяются по гармоническому закону.* Частота колебаний определяется разностью энергий состояний $|n\rangle$ и $|n'\rangle$, относительно которых вычисляется матричный элемент оператора $\hat{\rho}$.

4.4. Матрица плотности для подсистемы

Выше мы рассматривали матрицу плотности для состояний поляризации или описания других характеристик системы с конечным числом собственных функций некоторого оператора. *В более общем случае матрица плотности описывает состояние подсистемы, являющейся частью некоторой большой системы.*

Понятие «изолированная система» является идеализацией. Все реальные системы являются частью (подсистемами) больших замкнутых систем, и состояния таких подсистем описываются матрицей плотности [2]. Покажем это на примере изолированной системы, состоящей из двух подсистем «ξ» и «x». Буквами ξ и x здесь и далее обозначаются полные наборы координат (включая спиновые переменные) соответствующих подсистем. Предполагается, что полная система *изолирована*, поэтому ее состояние описывается волновой функцией $\Psi(\xi, x)$. Функцию $\Psi(\xi, x)$ нельзя факторизовать при наличии взаимодействия

[2] Поскольку им в принципе невозможно сопоставить определенную волновую функцию, вследствие неконтролируемого (хотя и слабого) воздействия со стороны других подсистем изолированной системы.

между подсистемами. Если, например, функции $\{\varphi_s(x)\}$ образуют базис некоторого оператора $\hat{S}_x$, действующего на x, то функцию $\Psi(\xi, x)$ можно записать в S_x-представлении:

$$\Psi(\xi, x) = \sum_s \Phi_s(\xi)\varphi_s(x). \tag{4.21}$$

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

Если F — некоторая физическая величина, относящаяся к подсистеме «x», то соответствующий ей оператор $\hat{F}_x$ действует только на переменные x. Согласно общему правилу, среднее значение F в состоянии (4.21) определяется интегралом

$$\langle F \rangle = \iint \Psi^*(\xi, x)\hat{F}_x\Psi(\xi, x)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\xi. \tag{4.22}$$

Подставляя (4.21) в (4.22), получаем:

$$\langle F \rangle = \sum_{s'\,s} \rho_{s'\,s} \langle s'| \hat{F}_x |s\rangle, \tag{4.23}$$

где

$$\langle s'| \hat{F}_x |s\rangle \equiv \langle \varphi_{s'}| \hat{F}_x |\varphi_s\rangle;$$
$$\rho_{s'\,s} \equiv \langle \Phi_{s'} | \Phi_s \rangle \tag{4.24}$$

— матричные элементы соответственно операторов величины F и матрицы плотности $\hat{\rho}$ в S_x-представлении.

Формула (4.23) полностью аналогична (4.8). Непосредственно из (4.24) следует самосопряженность матрицы плотности. Если спектр оператора $\hat{S}_x$ непрерывный, то в (4.21) и (4.23) суммирование заменяется интегрированием. В этом случае матрица плотности (4.24) будет непрерывной функцией s и s': $\rho_{s'\,s} = \rho(s', s)$.

Рассмотрим *координатное представление* матрицы плотности для подсистемы. В координатном представлении формула (4.23) будет выглядеть следующим образом:

$$\langle F \rangle = \iint \langle x| \hat{\rho} |x'\rangle \langle x'| \hat{F}_x |x\rangle \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}x',$$

где по аналогии с (4.24)

$$\langle x|\,\hat{\rho}\,|x'\rangle \equiv \rho(x\,x') = \int \Phi^*(\xi, x)\Psi(\xi, x')\,\mathrm{d}\xi \tag{4.25}$$

— матричный элемент оператора $\hat{\rho}$ в координатном представлении.

Свяжем координатное представление матрицы плотности с S_x-представлением, воспользовавшись дираковским формализмом и свойством полноты базисных функций S_x-представления:

$$\langle x|\,\hat{\rho}\,|x'\rangle = \sum_{s\,s'} \underbrace{\langle x\,|s\rangle}_{\varphi_s^*(x)} \langle s|\,\hat{\rho}\,|s'\rangle \underbrace{\langle s'\,|x\rangle}_{\varphi_{s'}(x)}.$$

В обычных обозначениях

$$\rho(x, x') = \sum_{s\,s'} \rho_{s\,s'}\varphi_s^*(x)\varphi_{s'}(x). \tag{4.26}$$

Выражение (4.26) дает разложение $\rho(x, x')$ по базисному набору $\{\varphi_s(x)\}$.

Весьма важным является применение матрицы плотности к статистическому ансамблю, находящемуся в равновесии с термостатом. В этом случае статистический оператор $\hat{\rho}$ (сводящийся в энергетическом представлении к известному распределению Гиббса) позволяет вычислять средние значения любых физических характеристик ансамбля. Подробнее эти вопросы рассматриваются в курсе статистической физики.

Приложение

А. Основные свойства коэффициентов Клебша – Гордана

Перечислим основные свойства симметрии коэффициентов Клебша – Гордана относительно перестановки индексов:

$$C^{JM}_{j_1 m_1\ j_2 m_2} = (-1)^{j_1+j_2-J} C^{J\,-M}_{j_1\,-m_1\ j_2\,-m_2} = (-1)^{j_1+j_2-J} C^{JM}_{j_2 m_2\ j_1 m_1}\,;$$

$$C^{JM}_{j_1 m_1\ j_2 m_2} = (-1)^{j_2+m_2} \sqrt{\frac{2J+1}{2j_1+1}}\, C^{j_1\,-m_1}_{J\,-M\ j_2 m_2}\,;$$

$$C^{JM}_{j_1 m_1\ j_2 m_2} = (-1)^{j_1-m_1} \sqrt{\frac{2J+1}{2j_2+1}}\, C^{j_2\,-m_2}_{j_1 m_1\ J\,-M}\,.$$

Общая формула для коэффициентов Клебша – Гордана выводится в теории групп и представляет собой громоздкое полиномиальное выражение, содержащее факториалы и квадратные корни из различных линейных комбинаций моментов и их проекций.

В таблице А.1 приведены формулы для коэффициентов Клебша – Гордана при $j_2 = \frac{1}{2}$. Значение m_l в таблице не фигурирует, поскольку оно однозначно определяется значениями M_J и m_s: $m_l = M_J - m_s$.

Таблица А.1

Формулы для $C^{JM_J}_{lm_l\,\frac{1}{2}m_s}$

J	$m_s = \frac{1}{2}$	$m_s = -\frac{1}{2}$
$l + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{J+M_J}{2J}}$	$\sqrt{\frac{J-M_J}{2J}}$
$l - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{J-M_J+1}{2(J+1)}}$	$\sqrt{\frac{J+M_J+1}{2(J+1)}}$

Литература

Основная

1. Давыдов А.С. Квантовая механика / А.С. Давыдов. — М. : Наука, 1973. — 704 с.

2. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики / Д.И. Блохинцев. — М. : Наука, 1983. — 664 с.

3. Копытин И.В. Задачи по квантовой механике : в 3-х ч. / И.В. Копытин, А.С. Корнев. — Воронеж : Воронеж. гос. ун-т, 2007. — Ч. 1. — 67 с.; Ч. 2. — 83 с.; Ч. 3. — 75 с.

Дополнительная

1. Ландау Л.Д. Теоретическая физика : в 10-и т. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — М. : Физматлит, 2001. — Т. 3 : Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — 803 с.

2. Левич В.Г. Курс теоретической физики : в 2-х т. / В.Г. Левич, Ю.А. Вдовин, В.А. Мямлин. — М. : Наука, 1971. — Т. 2. — 936 с.

3. Копытин И.В. Введение в алгебру угловых моментов / И.В. Копытин, А.С. Корнев. — Воронеж : Воронеж. гос. ун-т, 2005. — 111 с.

Для заметок

Учебное издание

Копытин Игорь Васильевич,
Корнев Алексей Станиславович,
Манаков Николай Леонидович,
Фролов Михаил Владимирович

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

Курс лекций для вузов

Часть 3

Редактор И.Г. Валынкина

Подписано в печать 10.12.08. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 4,99.
Тираж 25 экз. Заказ 2161.

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета.
394000, г. Воронеж, пл. им. Ленина, 10. Тел. 208-298, 598-026 (факс)
http://www.ppc.vsu.ru; e-mail: pp_center@ppc.vsu.ru

Отпечатано в типографии Издательско-полиграфического центра
Воронежского государственного университета.
394000, г. Воронеж, ул. Пушкинская, 3. Тел. 204-133