ционарных состояний. В первом приближении теории возмущений (по слабому внешнему полю) в волновой функции появляются «примеси» состояний, соединенных с исходным отличными от нуля матричными элементами возмущения ($-\mathbf{Ed}$ в электрическом поле): добавка некоторого состояния ψ_2 к состоянию ψ_1 есть

$$\frac{-\mathbf{Ed}_{21}}{E_1-E_2}\psi_2.$$

В результате в матричном элементе «запрещенного» перехода появится член

$$\frac{-(\mathbf{Ed}_{21})\,\mathbf{d}_{32}}{E_1-E_2},$$

отличный от нуля, если разрешены переходы из «промежуточного» состояния 2 в начальное и конечное состояния 1 и 3.

§ 52. Излучение атомов. Атом водорода

Атом водорода представляет единственный случай, в котором вычисление матричных элементов перехода может быть произведено до конца в аналитическом виде (*W. Gordon*, 1929).

Четность состояния атома водорода равна $(-1)^l$, т. е. однозначно определяется орбитальным моментом электрона (напомним, что число l как определяющее четность состояния сохраняет свой смысл и для точных релятивистских волновых функций, т. е. при учете спин-орбитального взаимодействия). Поэтому правило отбора по четности строго запрещает электрически-дипольные переходы без изменения l; возможны лишь переходы с $l\to l\pm1$. Изменения же главного квантового числа n не ограничены.

Дипольный момент атома водорода сводится к радиус-вектору электрона: $\mathbf{d}=e\mathbf{r}$. Поскольку волновая функция электрона в атоме водорода представляет собой произведение угловой части и радиальной функции R_{nl}, приведенные матричные элементы радиус-вектора тоже представляются в виде произведения

$$\langle n',\ l-1\,\|r\|\,nl\rangle=\langle l-1\,\|\nu\|\,l\rangle\int\limits_0^\infty R_{n',\,l-1}rR_{nl}r^2\,dr,$$

где $\langle l-1\|\,\nu\,\|l\rangle$ — приведенные матричные элементы единичного вектора $\boldsymbol{\nu}$ в направлении $\mathbf{r}$. Последние равны

$$\langle l-1\,\|\nu\|\,l\rangle=\langle l\,\|\nu\|\,l-1\rangle^*=i\sqrt{l}$$

(см. III (29,14)). Таким образом,

$$\langle n',\ l-1\,\|r\|\,nl\rangle=-\langle nl\,\|r\|\,n',\ l-1\rangle=i\sqrt{l}\int\limits_0^\infty R_{n',\,l-1}R_{nl}r^3\,dr. \tag{52,1}$$

Нерелятивистские радиальные функции дискретного спектра атома водорода даются формулой III (36,13)[1])

$$R_{nl}=\frac{2}{n^{l+2}(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}(2r)^l e^{-r/n}\times$$
$$\times F\left(-n+l+1,\ 2l+2,\ \frac{2r}{n}\right). \quad (52,2)$$

Интеграл (52,1) с произведением двух вырожденных гипергеометрических функций вычисляется с помощью формул, приведенных в III, § f [2]). Вычисление приводит к результату

$$\langle n',\ l-1\|r\|nl\rangle=$$
$$=i\sqrt{l}\,\frac{(-1)^{n'-1}}{4(2l-1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!\,(n'+l-1)!}{(n-l-1)!\,(n'-l)!}}\,\frac{(4nn')^{l+1}(n-n')^{n+n'-2l-2}}{(n+n')^{n+n'}}\times$$
$$\times\left\{F\left(-n+l+1,\ -n'+l,\ 2l,\ -\frac{4nn'}{(n-n')^2}\right)-\right.$$
$$\left.-\left(\frac{n-n'}{n+n'}\right)^2F\left(-n+l-1,\ -n'+l,\ 2l,\ -\frac{4nn'}{(n-n')^2}\right)\right\}, \quad (52,3)$$

где $F(\alpha,\beta,\gamma,z)$ — гипергеометрические функции. Поскольку параметры α, β в данном случае равны отрицательным целым числам (или нулю), эти функции сводятся к полиномам [3]).

Приведем для справок выражения, получающиеся из (52,3) в некоторых частных случаях (значение l указываем спектроскопическим символом $s, p, d, \ldots$):

$$\begin{aligned}
|\langle 1s\|r\|np\rangle|^2&=\frac{2^8n^7(n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}},\\
|\langle 2s\|r\|np\rangle|^2&=\frac{2^{17}n^7(n^2-1)(n-2)^{2n-6}}{(n+2)^{2n+6}},\\
|\langle 2p\|r\|nd\rangle|^2&=\frac{2^{19}n^9(n^2-1)(n-2)^{2n-7}}{3(n+2)^{2n+7}},\\
|\langle 2p\|r\|ns\rangle|^2&=\frac{2^{15}n^9(n-2)^{2n-6}}{3(n+2)^{2n+6}}.
\end{aligned} \quad (52,4)$$

---

[1]) В этом параграфе пользуемся атомными единицами. В обычных единицах написанные ниже выражения для матричных элементов координаты должны быть умножены на $\hbar^2/me^2$ (если же речь идет о водородоподобном ионе с номером Z, то на $\hbar^2/mZe^2$).

[2]) Во введенных там обозначениях речь идет о вычислении интеграла $J^{12}_{2l+2}(-n+l+1,\ -n'+l)$. Оно осуществляется с помощью формул (f, 12—16).

[3]) Численные таблицы матричных элементов и вероятностей переходов для водорода можно найти в книге: *Бете Г., Солпитер Э.* Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960.

Формула (52,3) непригодна для переходов без изменения главного квантового числа n (переходы между компонентами тонкой структуры уровня). В этом случае ($n = n'$) для осуществления интегрирования исходим из представления радиальных функций через обобщенные полиномы Лагерра:

$$R_{nl} = -\frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}\, e^{-r/n}\left(\frac{2r}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right). \qquad (52,5)$$

В интеграле

$$\int_0^\infty R_{n,\,l-1}R_{nl}r^3\,dr \propto \int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2l+2}L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\,L_{n+l-1}^{2l-1}(\rho)\,d\rho$$

заменяем один из полиномов его выражением через производящую функцию (см. III, § d):

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = -\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}\,e^{\rho}\rho^{-2l-1}\left(\frac{d}{d\rho}\right)^{n-l-1}e^{-\rho}\rho^{n+l}.$$

После $(n-l-1)$-кратного интегрирования по частям получим интеграл вида

$$\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{n+l}\left(\frac{d}{d\rho}\right)^{n-l-1}\rho L_{n+l-1}^{2l-1}(\rho)\,d\rho,$$

в котором заменяем полином Лагерра его явным выражением согласно формуле

$$L_n^m(\rho) = (-1)^m n!\sum_{k=0}^{n-m}\binom{n}{m+k}\frac{(-\rho)^k}{k!}.$$

После проведения дифференцирования в сумме остается всего три члена, после чего интегрирование элементарно. Вычисление приводит к простому результату:

$$\langle n,\ l-1\,\|r\|\,nl\rangle = i\sqrt{l}\cdot\frac{3}{2}n\sqrt{n^2-l^2}. \qquad (52,6)$$

Интеграл

$$\int_0^\infty R_{n',\,l-1}R_{nl}r^3\,dr = \int_0^\infty \chi_{n',\,l-1}(r\chi_{nl})\,dr$$

(где $\chi_{nl} = rR_{nl}$) представляет собой коэффициент разложения функции $r\chi_{nl}$ по системе ортогональных функций $\chi_{n',\,l-1}$ ($n' = 1, 2, \ldots$). Сумма квадратов модулей этих коэффициентов равна интегралу от квадрата разлагаемой функции [1]). Поэтому

$$\sum_{n'} |\langle n',\ l-1 \| r \| nl \rangle|^2 = l \int_0^\infty r^2 \chi_{nl}^2 \, dr. \tag{52,7}$$

Воспользовавшись известным выражением для среднего квадрата r^2 в состоянии nl (см. III (36,16)), найдем следующее правило сумм:

$$\sum_{n'} |\langle n',\ l-1 \| r \| nl \rangle|^2 = l \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]. \tag{52,8}$$

При заданных значениях n, l и больших значениях n' матричный элемент перехода $nl \to n'l'$ убывает по закону

$$|\langle n'l' \| r \| nl \rangle|^2 \infty \frac{3}{n'^3}, \tag{52,9}$$

в чем можно убедиться как из частных выражений (52,4), так и из общей формулы (52,3). Этот результат вполне естествен: кулоновы уровни энергии $E' = -1/2n'^2$ при больших n' расположены квазинепрерывно, и вероятность перехода на какой-либо уровень в интервале dE' пропорциональна плотности расположения этих уровней, которая сама $\infty n'^{-3}$.

Эффект Штарка в водороде имеет, как известно, специфический характер (см. III, § 77) — расщепление пропорционально первой степени электрического поля. При этом поле предполагается хотя и не сильным (условие применимости теории возмущений), но в то же время таким, чтобы расщепление уровней было велико по сравнению с их тонкой структурой. В этих условиях величина момента вообще не сохраняется и уровни должны классифицироваться по параболическим квантовым числам n_1, n_2, m. Последнее из них — магнитное квантовое число m — по-прежнему определяет проекцию орбитального момента на ось z (направление поля), которая в данных условиях (пренебрежение спин-орбитальным взаимодействием) сохраняется. Поэтому для него имеет место обычное правило отбора

$$m' - m = 0,\ \pm 1. \tag{52,10}$$

Ограничений же для изменения чисел n_1, n_2 не имеется.

Матричные элементы дипольного момента в параболических координатах тоже могут быть вычислены аналитически. Получающиеся формулы, однако, очень громоздки, и мы не станем приводить их здесь [2]).

[1]) Суммирование производится по состояниям как дискретного, так и непрерывного спектров.

[2]) Эти формулы и соответствующие численные таблицы см. в указанной выше книге *Г. Бете* и *Э. Солпитера*.

Задачи

1. Найти штарковское расщепление уровней водорода в случае, когда расщепление мало по сравнению с интервалами тонкой структуры (но велико по сравнению с лэмбовским сдвигом).

Решение. В указанных условиях остается двукратное вырождение невозмущенных уровней с $l = j \pm 1/2$, в связи с чем штарковское расщепление остается линейным по полю. Значение расщепления Δ определяется из секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} -\Delta & -E(d_z)_{12} \\ -E(d_z)_{21} & -\Delta \end{vmatrix} = 0, \qquad \Delta = \pm E\,|(d_z)_{12}|$$

(индексы 1, 2 отвечают состояниям с $l = j \pm 1/2$ и заданным магнитным квантовым числом m; возмущение $V = -Ed_z$ диагонально по m и не имеет элементов, диагональных по l). Матричный элемент орбитальной величины d_z вычисляется с помощью формул III (29,7), III (109,3), согласно которым

$$\langle j,\, l-1,\, m\,|\,d_z\,|\,jlm\rangle = \frac{m}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)}}\langle j,\, l-1\,\|\,d\,\|\,jl\rangle,$$

$$\langle j,\, l-1\,\|\,d\,\|\,jl\rangle = -(2j+1)\begin{Bmatrix} l-1 & j & 1/2 \\ j & l & 1 \end{Bmatrix}\langle l-1\,\|\,d\,\|\,l\rangle,$$

причем надо положить $l = j + 1/2$; величина $\langle l-1\,\|\,d\,\|\,l\rangle$ берется из (52,6). В результате получим $\Delta = \pm\frac{3}{4}\sqrt{n^2-(j+1/2)^2}\,\frac{nm}{j(j+1)}\,E$.

2. Определить вероятность испускания фотона при переходе между состояниями $2s_{1/2} \to 1s_{1/2}$ атома водорода (*G. Breit, E. Teller*, 1940).

Решение. Рассматриваемый процесс строго запрещен для $E1$-перехода по четности, а для $E2$-перехода по правилу (46,15). Поэтому следует вычислить вероятность $M1$-перехода, даваемую формулой (47,5). В данном случае ($l = 0$), однако, магнитный момент — чисто спиновая величина, и его матричный элемент в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием обращается в нуль в силу взаимной ортогональности орбитальных волновых функций с различными главными квантовыми числами. Это значит, что для получения отличного от нуля ответа было бы недостаточно приближения уравнения Паули, и надо исходить из полного уравнения Дирака.

В стандартном представлении волновых функций ток перехода[1]

$$j_{fi} = \psi_f^*\alpha\psi_i = \varphi_f^*\sigma\chi_i + \chi_f^*\sigma\varphi_i.$$

Согласно (35,1), (24,2) (24,8) волновые функции состояний с $l = 0$, $j = 1/2$ имеют вид

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \frac{1}{4\pi}\begin{pmatrix} f(r)\,w(m) \\ -ig(r)\,(\sigma\mathbf{n})\,w(m) \end{pmatrix},$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$, а $w(m)$ — вещественный единичный 3-спинор, отвечающий значению m проекции спина. Таким образом,

$$j_{fi} = \frac{1}{4\pi i}\{f_f g_i w_f \sigma(\sigma\mathbf{n})\,w_i - g_f f_i w_f(\sigma\mathbf{n})\,\sigma w_i\}.$$

Подставив это выражение в (47,4) и произведя интегрирование по направлениям $\mathbf{n}$, получим

$$\mu_{fi} = -\frac{e}{6i}\,w_f[\sigma\sigma]\,w_i I = -\frac{e}{3}\,w_f\sigma w_i I$$

[1] В этой задаче пользуемся релятивистскими единицами.

(в силу условий коммутации матриц Паули $[\sigma\sigma] = 2i\sigma$); здесь

$$I = \int_0^\infty (f_f g_i + f_i g_f) r^3 \, dr. \tag{1}$$

Вероятность же испускания фотона (47,5), просуммированная по значениям m_f, есть

$$w = \frac{4e^2\omega^3}{27} w_i \sigma^2 w_i I^2 = \frac{4e^2\omega^3}{9} I^2. \tag{2}$$

Из (35,4) имеем (при $\varkappa = -1$)

$$g = \frac{f'}{\varepsilon + m + \alpha/r} \approx \frac{f'}{2m} - \left(\varepsilon - m + \frac{\alpha}{r}\right) \frac{R'}{4m^2};$$

во втором члене точная функция f заменена нерелятивистской радиальной функцией R. Если ограничиться приближением $g = R'/2m$, интеграл

$$I = \frac{1}{2m} \int_0^\infty (R_f R_i)' r^3 \, dr = -\frac{3}{2m} \int_0^\infty R_f R_i r^2 \, dr = 0 \tag{3}$$

в силу ортогональности функций R_f и R_i. В следующем приближении, с учетом (3),

$$I = \frac{1}{2m} \int_0^\infty (f_f f_i)' r^3 \, dr + \frac{1}{4m^2} \int \left\{ R_f' R_i (\varepsilon_i - \varepsilon_f) - \frac{\alpha}{r} (R_f R_i)' \right\} r^3 \, dr. \tag{4}$$

Учитывая, что в силу ортогональности точных функций ψ_i и ψ_f имеем (при $\varkappa_i = \varkappa_f$)

$$\int_0^\infty (f_i f_f + g_i g_f) r^2 \, dr = 0,$$

первый член в (4) после интегрирования по частям переписываем как

$$-\frac{3}{2m} \int_0^\infty f_f f_i r^2 \, dr = \frac{3}{2m} \int_0^\infty g_f g_i r^2 \, dr \approx \frac{3}{8m^3} \int_0^\infty R_f' R_i' r^2 \, dr.$$

Вычисление интеграла с функциями

$$R_f = 2 (m\alpha)^3 e^{-m\alpha r}, \qquad R_i = \frac{(m\alpha)^3}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{m\alpha r}{2}\right) e^{-m\alpha r/2}$$

(см. III, § 36) и разностью энергий

$$\omega = \varepsilon_i - \varepsilon_f = \frac{m\alpha^2}{2} \left(1 - \frac{1}{2^2}\right) = \frac{3}{8} m\alpha^2$$

дает $I = 2^{3/2}\alpha^2/9m$. Отсюда вероятность перехода (обычные единицы)

$$w = \frac{2^5 \alpha^5 \hbar^2 \omega^3}{3^6 m^2 c^4} = \frac{mc^2 \alpha^{11}}{2^4 \cdot 3^3 \hbar} = 5{,}6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}.$$

Соответствующее время жизни состояний $2s_{1/2}$ очень велико, и фактически гораздо вероятнее высвечивание путем одновременного испускания двух фотонов (см. примеч. на с. 264).