

---

# ГЛАВА I

## Основы квантовой механики

### § 1. Дифференциальное уравнение Шредингера

Волновая механика сводит все вопросы о поведении электрона, атома или системы электронов и атомных ядер к изучению дифференциального уравнения Шредингера, которое в нерелятивистской форме имеет вид

$$H\Psi + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0. \quad (1.1)$$

Волновая функция  $\Psi$  представляет собой комплексную функцию от времени и троек прямоугольных координат  $q_0, q_1, \dots, q_f$  (или, подробнее,  $x_0, y_0, z_0; \dots; x_f, y_f, z_f$ )  $f+1$  материальных точек системы (электронов и ядер), а  $H$  — *оператор энергии*, получающийся из классического выражения для энергии (функции Гамильтона)

$$T + U - \sum_{\lambda=0}^f \frac{1}{2\mu_\lambda} (p_{x_\lambda}^2 + p_{y_\lambda}^2 + p_{z_\lambda}^2) + U(q) \quad (1.2)$$

при замене компонент импульса  $p_x, p_y, p_z$  через  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$

$$H = \sum_{\lambda} -\frac{\hbar^2}{2\mu_\lambda} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_\lambda^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\lambda^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\lambda^2} \right) + U(q) = \sum_{\lambda} -\frac{\hbar^2}{2\mu_\lambda} \Delta_\lambda + U(q),$$

где  $\mu_\lambda$  — обозначает массу электрона или ядра,

$2\pi\hbar$  — квант действия Планка,

$U(q)$  — потенциальную энергию, как функцию координат  $q$ .

Мы считаем, что волновая функция  $\Psi$  определяет состояние системы в определенный момент времени и что вероятность того, что система в момент  $t$  находится в какой-либо области  $B$   $q$ -пространства (конфигурационного пространства), пропорциональна интегралу:

$$\int_B \overline{\Psi} \Psi dq,$$

где  $\overline{\Psi}$  — функция, комплексно сопряженная с  $\Psi$ .

Если  $\lambda$  константа, то  $\Psi$  и  $\lambda\Psi$  описывают одно и то же состояние.

Важнейшими решениями дифференциального уравнения (1.1) являются стоячие волны или «собственные колебания»:

$$\Psi = \psi(q)e^{i\omega t},$$

где  $\psi$  — независящая от времени функция, которая, очевидно, должна удовлетворять дифференциальному уравнению

$$H\Psi = E\Psi \quad (E = \hbar\omega). \quad (1.3)$$

Уравнение (1.3) имеет форму линейной задачи собственных значений, в которую входят два неизвестных: *собственная функция*  $\psi$  и *собственное значение*  $E$ . Собственные значения  $E$  оператора энергии представляют собой возможные уровни энергий системы. Согласно спектроскопическим обозначениям, их можно назвать «термами», так как из них можно вычислить по формуле

$$E_1 - E_2 = \hbar\nu$$

частоту<sup>1</sup>  $\nu$  света, излучаемого при переходе  $E_1 \rightarrow E_2$ , или поглощаемого при переходе<sup>2</sup>  $E_2 \rightarrow E_1$ .

Физический смысл имеют только такие собственные функции, которые в пространстве  $q$  остаются конечными на бесконечности. Если принять, что потенциальная энергия  $U$  на бесконечности равна нулю, то существует два типа собственных функций. Первый с  $E > 0$ , который в области  $U = 0$  можно представить наложением плоских волн; эти волны простираются в бесконечность и их собственные значения образуют непрерывный спектр, охватывающий всю положительную ось  $E$ .

Второй тип — собственные функции с  $E < 0$ , заметно отличающиеся от нуля только в «потенциальной яме», точнее в области  $U < E$ , тогда как в области от  $U > E$  и до бесконечности они убывают очень быстро (экспоненциально); их собственные значения образуют спектр с дискретными уровнями, которые можно расположить по возрастающим собственным значениям  $E_1, E_2, \dots$ . Лучше всего уяснить себе это на простейшем примере с одной степенью свободы или с шаровой симметрией, где вычисления могут быть доведены до конца.

<sup>1</sup>Под частотой здесь понимается число колебаний в  $2\pi$  секунд.

<sup>2</sup>«Термы» обычно измеряются в волновых числах, т. е. в обратных длинах волн.

Терм, соответствующий энергии  $E$ , равен  $\frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{E}{2\pi\hbar c}$ . Часто также измеряют атомную энергию в вольтах, причем полагают  $E = eV$ , где  $e$  обозначает заряд электрона, а  $V$  — ускоряющий потенциал в вольтах.

Для математического исследования задачи собственных значений и в особенности при обосновании теории возмущений целесообразно несколько изменить постановку задачи, поместив рассматриваемый атом или молекулу в отражающий шар (полость) очень большого радиуса  $R$ . Тогда собственные функции  $\psi$  должны исчезать на поверхности шара. При таком ограничении весь спектр становится дискретным.

В области  $E > 0$  собственные значения лежат очень близко друг к другу<sup>1</sup> и в пределе при  $R \rightarrow \infty$  дают непрерывный спектр, тогда как в области  $E < 0$  они значительно более удалены друг от друга и при  $R \rightarrow \infty$  переходят в собственные значения дискретного спектра.

Вышеописанное ограничение конфигурационного пространства имеет то преимущество, что собственные функции являются квадратично интегрируемыми и в большинстве случаев образуют замкнутую ортогональную систему (см. § 2). Мы будем в дальнейшем всегда пользоваться этим ограничением, когда это удобно для вычисления.

## § 2. Линейные операторы. Ортогональные системы

В этом параграфе под «функциями» мы будем понимать непрерывные комплексные функции координат  $q$  системы материальных точек.

Мы будем называть *скалярным произведением*  $(\varphi, \psi)$  двух функций  $\varphi$  и  $\psi$  интеграл

$$(\varphi, \psi) = \int \bar{\varphi} \psi \, dV,$$

взятый по всему пространству  $q$ . Очевидно, что  $(\varphi, \psi)$  комплексно сопряжено с  $(\psi, \varphi)$  и что для постоянного  $\alpha$

$$\begin{aligned} (\varphi, \alpha\psi) &= \alpha(\varphi, \psi), \\ (\alpha\varphi, \psi) &= \bar{\alpha}(\varphi, \psi), \end{aligned}$$

далее

$$\begin{aligned} (\varphi, \psi_1 + \psi_2) &= (\varphi, \psi_1) + (\varphi, \psi_2), \\ (\varphi_1 + \varphi_2, \psi) &= (\varphi_1, \psi) + (\varphi_2, \psi). \end{aligned}$$

Частным случаем скалярного произведения является *квадратичный интеграл* или *норма*

$$N\psi = (\psi, \psi) = \int \bar{\psi} \psi \, dV = \int |\psi|^2 \, dV.$$

---

<sup>1</sup>См.: Курант-Гильберт. Методы математической физики, т. I, глава VI, 1933.

Согласно неравенству Шварца имеем

$$|(\varphi, \psi)|^2 \leq N\varphi N\psi.$$

Функция  $\psi$  называется *нормированной*, если ее норма равна 1. Две функции называются *ортогональными*, если их скалярное произведение  $(\varphi, \psi) = 0$ .

Введенный в предыдущем параграфе оператор энергии  $H$  обладает следующими свойствами:

Он линеен, т. е.

$$\begin{aligned} H(\varphi + \psi) &= H(\varphi) + H(\psi), \\ H(\alpha\varphi) &= \alpha H(\varphi), \end{aligned}$$

и симметричен или самосопряжен, т. е. для всех функций  $\varphi, \psi$ , исчезающих на границе области (или достаточно быстро на бесконечности), имеет место равенство

$$(\varphi, H\psi) = (H\varphi, \psi), \quad (2.1)$$

легко доказываемое интегрированием по частям.

В квантовой механике не только энергии, но и всем другим измеряемым величинам сопоставляют линейные операторы; например, для компонент импульса  $p_x = m\dot{x}$  и т. д. применяются операторы  $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$  и т. д.; для компонент момента импульса  $y p_z - z p_y$  операторы

$$\hbar L_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

и т. д. Вышеуказанные операторы тоже являются самосопряженными. Когда волновая функция  $\psi$  является собственной функцией оператора  $\Omega$ , т. е. когда  $\psi$  удовлетворяет граничным условиям и

$$\Omega\psi = \lambda\psi,$$

то говорят, что *физическая величина*  $\Omega$  в состоянии  $\psi$  имеет точное значение  $\lambda$ . Для каждого состояния  $\psi$  (следовательно, и для такого состояния, которое не является собственной функцией  $\Omega$ ) можно определить  $\widehat{\Omega}$  — среднее значение физической величины  $\Omega$  как

$$\widehat{\Omega} = (\psi, \Omega\psi) = \int \bar{\psi} \Omega\psi dV,$$

причем  $\psi$  считается нормированной. Вследствие самосопряженности оператора  $\Omega$  все средние значения и, в частности, все собственные значения вещественны.

*Две собственные функции самосопряженного оператора  $\Omega$ , относящиеся к различным собственным значениям, всегда взаимно ортогональны.*

*Доказательство.*

Из  $\Omega\psi_1 = \lambda_1\psi_1$ ,  $\Omega\psi_2 = \lambda_2\psi_2$  и  $(\Omega\psi_1, \psi_2) = (\psi_1, \Omega\psi_2)$  следует

$$\begin{aligned} (\lambda_1\psi_1, \psi_2) &= (\psi_1, \lambda_2\psi_2) \\ (\lambda_1 - \lambda_2)(\psi_1, \psi_2) &= 0, \\ (\psi_1, \psi_2) &= 0. \end{aligned}$$

■

Особенно важны операторы, коммутирующие с оператором энергии. Для них имеет место следующий *закон сохранения*, содержащий, как частные случаи, законы сохранения энергии, импульса и момента импульса.

*Если оператор  $\Omega$  коммутирует с оператором энергии  $H$ , то как собственные, так и средние значения  $\Omega$  остаются постоянными во времени, когда состояние  $\Psi$  изменяется по (1.1).*

*Доказательство.*

a) Постоянство собственных значений. В момент  $t = 0$  имеем  $\Omega\Psi = \lambda\Psi$ . Составляя производную по времени от функции  $F = (\Omega - \lambda)\Psi$ , имеем

$$\frac{\hbar}{i} \frac{dF}{dt} = \frac{\hbar}{i} (\Omega - \lambda) \frac{d\Psi}{dt} = -(\Omega - \lambda)H\Psi = -H(\Omega - \lambda)\Psi = -HF.$$

Это дифференциальное уравнение и начальное значение  $F = 0$  при  $t = 0$  целиком определяет функцию  $F$ . Следовательно,  $F = 0$  для всех  $t$ , т. е. функция  $\Psi$  остается все время собственной функцией  $\Omega$  для собственного значения  $\lambda$ .

b) Постоянство средних значений

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \widehat{\Omega} &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} (\Psi, \Omega\Psi) = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \Omega\Psi \right) + \frac{\hbar}{i} \left( \Psi, \Omega \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) = \\ &= \left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \Omega\Psi \right) + \left( \Psi, \Omega \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) = \\ &= (H\Psi, \Omega\Psi) - (\Psi, \Omega H\Psi) = \\ &= (\Psi, H\Omega\Psi) - (\Psi, H\Omega\Psi) = 0. \end{aligned}$$

Другим важным свойством коммутирующих с  $H$  операторов  $\Omega$  является то, что они всегда преобразуют функцию  $\psi$  определенного энергетического уровня  $E$  опять в ту же самую функцию; как легко видеть, из  $H\psi = E\psi$  следует  $H\Omega\psi = E\Omega\psi$ .

Для квантово-механической задачи собственных значений энергии

$$H\psi = E\psi \quad (2.2)$$

имеют место следующие законы (с ограничением для конечной части объема), строгое доказательство которых, насколько мне известно, дано еще не во всех случаях.

- I. Собственные значения образуют непрерывно возрастающую бесконечную последовательность

$$E_1, E_2, E_3, \dots$$

- II. Каждому собственному значению соответствует только конечное число линейно независимых собственных функций, из линейных комбинаций которых с комплексными коэффициентами образуются все другие функции. Если их число  $k > 1$ , то говорят о *k-кратном вырождении*. Эти  $k$  собственных функций всегда можно выбрать так, чтобы они были взаимно-ортогональны. Если это сделать для всех значений энергии и расположить полученные функции по возрастающим собственным значениям, то мы получим систему из бесконечно большого числа взаимно-ортогональных функций  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$

- III. При непрерывном изменении входящих в оператор  $H$  параметров (например, массы или силы внешнего поля и т. п.) собственные значения непрерывно и дифференцируемо зависят от этих параметров.

- IV. Собственные функции  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$  образуют *замкнутую систему функций*. Это значит, что каждая непрерывная функция  $\psi$  может быть с любой точностью аппроксимирована «в среднем» соответственно выбранной суммой  $\sum_1^n c_\nu \varphi_\nu$ , т. е., что для любого  $\varepsilon$  можно выбрать  $c_\nu$  и  $n$  так, чтобы «средняя квадратичная ошибка»

$$N(\psi - \sum_1^n c_\nu \varphi_\nu) \quad (2.3)$$

была меньше, чем  $\varepsilon$ .

Мы считаем замкнутую ортогональную систему  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$  нормированной:

$$N(\varphi_\nu) = (\varphi_\nu, \varphi_\nu) = 1.$$

Для того чтобы при аппроксимировании функции  $\psi$  суммой  $\sum_1^n c_\nu \varphi_\nu$

при заданном  $n$  «средняя квадратичная ошибка» (2.3) была наименьшей, надо в качестве «коэффициентов разложения» выбрать

$$c_\nu = (\varphi_\nu, \psi). \quad (2.4)$$

Тогда

$$N\left(\psi - \sum_1^n c_\nu \varphi_\nu\right) = N(\psi) - \sum_1^n \bar{c}_\nu c_\nu.$$

Отсюда сразу получается «неравенство Бесселя»:

$$\sum_1^n \bar{c}_\nu c_\nu \leq N(\psi)$$

и как критерий замкнутости системы функций «условие замкнутости»

$$N(\psi) = \sum_1^\infty \bar{c}_\nu c_\nu, \quad (2.5)$$

которое должно иметь место для всех непрерывных функций

Коэффициенты разложения  $c_\nu$  (2.4) полностью определяют функцию  $\psi$ ; действительно, если  $\psi_1$  и  $\psi_2$  имеют одинаковые коэффициенты разложения, то коэффициенты разложения их разности равны нулю, откуда по (2.5) следует

$$N(\psi_1 - \psi_2) = 0, \text{ т. е. } \psi_1 = \psi_2.$$

В частности, непрерывная функция  $\psi$  тождественно равна нулю, если все коэффициенты ее разложения равны нулю, т. е. если она ортогональна ко всем  $\varphi_\nu$ .

Ряд  $\sum_1^\infty c_\nu \varphi_\nu$  называется *разложением  $\psi$  по замкнутой ортогональной системе  $\varphi_\nu$* . Он не обязательно должен сходиться, но это имеет

место в большинстве случаев, если только функция  $\psi$  дифференцируема достаточно число раз. Так как функция  $\psi$  однозначно определяется рядом, то можно символически писать (даже и в случае расходимости)

$$\psi \sim \sum_1^{\infty} c_{\nu} \varphi_{\nu}. \quad (2.6)$$

Для образования скалярных произведений и норм можно с любой точностью заменить функцию  $\psi$  на  $\sum c_{\nu} \varphi_{\nu}$ , так как для любой функции  $\varphi$  согласно неравенству Шварца имеем:

$$\begin{aligned} |(\varphi, \psi) - (\varphi, \sum_1^n c_{\nu} \varphi_{\nu})| &= |(\varphi, \psi - \sum c_{\nu} \varphi_{\nu})| \leqslant \\ &\leqslant \sqrt{N(\varphi) \cdot N(\psi - \sum c_{\nu} \varphi_{\nu})} \leqslant \sqrt{\varepsilon \cdot N(\varphi)}, \end{aligned}$$

отсюда следует

$$(\varphi, \psi) = \sum_1^{\infty} c_{\nu} (\varphi, \varphi_{\nu}) = \sum (\varphi_{\nu}, \varphi) c_{\nu} = \sum \bar{b}_{\nu} c_{\nu}, \quad (2.7)$$

где  $b_{\nu}$  — коэффициенты разложения функции  $\varphi$ .

С каждым линейным оператором  $\Omega$  можно с помощью ортогональной системы  $\varphi_{\nu}$  связать *бесконечную матрицу*, с помощью которой  $\Omega \varphi_{\nu}$  разлагается по  $\varphi_{\mu}$ ,

$$\Omega \varphi_{\nu} \sim \sum \omega_{\mu\nu} \varphi_{\mu}.$$

Матричные элементы  $\omega_{\mu\nu}$  имеют вид

$$\omega_{\mu\nu} = (\varphi_{\mu}, \Omega \varphi_{\nu}).$$

Если  $\Omega$  самосопряженный оператор, то матрица  $(\omega_{\mu\nu})$  «эрмитова»

$$\bar{\omega}_{\mu\nu} = \omega_{\nu\mu}.$$

Мы хотим теперь вычислить коэффициенты разложения  $\Omega \psi$ , если они заданы для

$$\psi \sim \sum c_{\nu} \varphi_{\nu}. \quad (2.8)$$

Положим

$$\Omega \psi \sim \sum d_{\nu} \varphi_{\nu},$$

тогда по вышеприведенному правилу (2.7) при самосопряженности  $\Omega$  имеем

$$d_\mu = (\varphi_\mu, \Omega\psi) = (\Omega\varphi_\mu, \psi) = \sum \bar{\omega}_{\nu\mu} c_\nu = \sum \omega_{\mu\nu} c_\nu.$$

Это значит, что *коэффициенты разложения  $\Omega\psi$  будут теми же, которые можно получить, применив к левой и правой части ряда (2.8) почленно оператор  $\Omega$  и разложив правую часть функциям  $\varphi$ .*

Если оператор  $\Omega$  коммутирует с оператором энергии  $H$ , собственными функциями которого являются  $\varphi_\lambda$ , то все матричные элементы  $\omega_{\mu\nu}$ , индексы  $\mu, \nu$  которых относятся к собственным функциям  $\varphi_\mu, \varphi_\nu$  с различными собственными значениями  $E_\mu \neq E_\nu$ , равны нулю. Функции  $\varphi_\mu$ , относящиеся к одному и тому же значению энергии  $E$ , преобразуются оператором  $\Omega$  линейно друг в друга и могут быть определены (как это будет подробно показано в § 7) таким образом, чтобы одновременно являться собственными функциями оператора  $\Omega$ . Следовательно, коммутирующие операторы  $\Omega$  и  $H$  обладают общей замкнутой системой собственных функций.

Замкнутость системы собственных функций играет большую роль в практическом решении задач собственных значений. Например, в § 5 мы увидим, что «теория возмущений» в основном базируется на замкнутости. Другим применением замкнутости является метод *разделения переменных*, во многих случаях сильно упрощающий решение задачи собственных значений.

Этот метод основывается на следующем. Предположим, что переменные  $q_1, \dots, q_s$ , входящие в функцию  $\psi$ , могут быть разделены на две группы  $(q_1, \dots, q_\eta)$  и  $(q_{\eta+1}, \dots, q_s)$  таким образом, чтобы оператор  $H$  слагался из двух частей  $H = H_1 + H_2$ , из которых первая часть зависит только от  $q_1, \dots, q_\eta$ , а вторая от  $q_{\eta+1}, \dots, q_s$ . Тогда собственные функции  $H$  могут быть представлены в виде произведения  $\varphi(q_1, \dots, q_\eta) \cdot \psi(q_{\eta+1}, \dots, q_s)$ , где  $\varphi$  — собственная функция  $H_1$ , а  $\psi$  — собственная функция  $H_2$ . То обстоятельство, что таким образом получаются собственные функции  $H$ , явствует из равенств:

$$\begin{aligned} H\varphi\psi &= (H_1 + H_2)\varphi\psi = (H_1\varphi)\psi + \varphi(H_2\psi) = \\ &= E_1\varphi\psi + E_2\varphi\psi = (E_1 + E_2)\varphi\psi. \end{aligned}$$

Собственное значение  $E$  равно  $E_1 + E_2$ . Возникает вопрос, можно ли таким образом получить все собственные функции задачи. Мы отвечаем на этот вопрос положительно в том случае, если известно, что хотя бы  $\varphi$  (или  $\psi$ ) образуют замкнутую ортогональную систему. В самом деле, если  $\chi$  произвольная собственная функция оператора  $H$ , то  $\chi$  можно

разложить как функцию  $q_1, \dots, q_\eta$  по собственным функциям  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$

$$\chi \sim \sum_1^\infty \varphi_\nu(q_1, \dots, q_\eta) c_\nu(q_{\eta+1}, \dots, q_n). \quad (2.9)$$

Согласно вышеприведенному правилу, можно вычислить  $H_1\chi$  и  $H_2\chi$  путем следующих формальных операций:

$$H\chi = H_1\chi + H_2\chi \sim \sum_1^\infty E_\nu \varphi_\nu c_\nu + \sum_1^\infty \varphi_\nu H_2 c_\nu.$$

С другой стороны, поскольку  $\chi$  собственная функция  $H$ , должно быть:

$$H\chi = E\chi \sim \sum E \varphi_\nu c_\nu.$$

В обоих разложениях  $H\chi$  коэффициенты должны совпадать

$$E_\nu c_\nu + H_2 c_\nu = E c_\nu,$$

т. е.

$$H_2 c_\nu = (E - E_\nu) c_\nu.$$

Поэтому  $c_\nu$  являются собственными функциями  $H_2$  для собственного значения  $E'_\nu = E - E_\nu$ . При возрастании  $\nu$  безгранично возрастает  $E_\nu$ , следовательно,  $E'_\nu$  делается в конце концов меньше наименьшего собственного значения  $H_2$ . При этом  $c_\nu$  должно обращаться в нуль. Поэтому в сумме (2.9) имеется только конечное число членов, каждый из которых является собственной функцией  $H$ , а именно произведением  $\varphi_\nu \psi_\nu$ . Следовательно, эти произведения действительно являются базисом для всех характеристических функций оператора  $H$ .

Между прочим, этот метод применим всегда в тех случаях, когда рассматриваемая система слагается из двух частей, энергия взаимодействия которых равна нулю или очень мала. Собственные функции являются в этом случае произведениями, а собственные значения — суммами соответствующих величин для отдельных частей.

### § 3. Волновое уравнение для атома и молекулы

Возвратимся опять к уравнению Шредингера для системы  $f + 1$  материальных точек с массами  $\mu_0, \mu_1, \dots, \mu_f$

$$\left( - \sum_0^f \frac{\hbar^2}{2\mu_\lambda} \Delta_\lambda + U \right) \psi = E\psi \quad (3.1)$$

и в частности применим его к атому с  $f$  электронами или к двухатомной молекуле с  $f - 1$  электронами.

Для упрощения дифференциального уравнения (3.1) введем вместо координат  $q_0, \dots, q_f$  координаты центра тяжести  $q_s$  и координаты  $q'_\nu$  масс  $\mu_1, \dots, \mu_n$  относительно центра тяжести

$$\left. \begin{aligned} Mq_s &= \mu_0 q_0 + \mu_1 q_1 + \dots + \mu_f q_f; & M &= \mu_0 + \mu_1 + \dots + \mu_f; \\ q'_\nu &= q_\nu - q_s & (\nu &= 1, 2, \dots, f). \end{aligned} \right\}$$

Тогда уравнение (3.1) переходит в

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_s - \sum_1^f \frac{\hbar^2}{2\mu_\lambda} \Delta'_\lambda + \frac{\hbar^2}{2M} \left( \sum_1^f \frac{\partial}{\partial q'_\lambda} \right)^2 + U \right\} \psi = E\psi. \quad (3.2)$$

Здесь  $\frac{\hbar}{i} \sum \frac{\partial}{\partial q'_\lambda}$  — векторный оператор суммы импульсов материальных точек  $\mu_1, \dots, \mu_f$  относительно центра тяжести или, как тоже можно сказать, взятый с обратным знаком импульс материальной точки  $\mu_0$ . Под квадратом здесь понимается скалярный квадрат вектора.

При отсутствии внешних сил потенциальная энергия  $U$  зависит только от относительных координат  $q'$ . В других случаях  $U$  большей частью является суммой членов, зависящих только от относительных координат, и членов, зависящих только от  $q_s$ . Во всех этих случаях мы можем разделить переменные и положить:

$$\psi = \psi_1(q_s) \cdot \psi_2(q'_1, \dots, q'_f).$$

Для волновой функции центра тяжести  $\psi_1$  мы получаем обычное уравнение Шредингера с массой  $M$ . Для  $\psi_2$  мы получаем, заменяя опять  $q'$  на  $q$  и  $E_2$  на  $E$ , уравнение

$$\left\{ -\sum_1^f \frac{\hbar^2}{2\mu_\nu} \Delta_\nu + \frac{\hbar^2}{2M} \left( \sum_1^f \frac{\partial}{\partial q_\lambda} \right)^2 + U \right\} \psi = E\psi. \quad (3.3)$$

В простейшем случае одного ядра и одного электрона с массами  $\mu_0$  и  $\mu_1$  и с  $M = \mu_0 + \mu_1$  получаем

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\mu_0 + \mu_1}{\mu_0} \Delta + U \right) \psi = E\psi,$$

т. е. то же, что и для электрона в силовом поле *неподвижного* ядра, но с поправочным коэффициентом  $\frac{\mu_0}{\mu_0 + \mu_1}$  при массе, учитывающим

движение ядра. Этот коэффициент всегда близок к единице (так, например, для атома водорода  $\mu_1 : \mu_0$  имеет значение  $1 : 1850$ , для атома Не  $1 : 4 \cdot 1840$ ), так что им можно пренебречь, если речь идет не о точном вычислении термов. Это сводится к отбрасыванию члена с  $\hbar^2/2M$  в уравнении (3.3).

Это пренебрежение еще более допустимо для атомов с несколькими электронами, где положение термов вследствие сложности дифференциального уравнения все равно определяется неточно и где, кроме того, отношение  $\mu : M$  еще меньше, чем у водорода. *Это дает теоретическое обоснование обычному способу составления уравнения Шредингера, при котором ядро рассматривается как неподвижный центр сил.*

В случае двухатомной молекулы положение оказывается сложнее. Обозначим массы ядер через  $\mu_0$  и  $\mu_1$ , а массы электронов — через  $\mu_2 = \dots = \mu_f = \mu$ . Мы хотим опять пренебречь малым членом в уравнении (3.3). Но в этом случае нельзя считать, что члены с  $1/M$  или  $1/\mu_1$  малы по сравнению с  $1/\mu_1$ . В члены с  $1/M$  входят множители  $\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2}$ , представляющие квадраты компонент импульса ядра, которые велики по сравнению с квадратами компонент импульса электронов.

Для того чтобы отделить малые члены от больших, преобразуем уравнение (3.3), введя «фиктивное ядро» с координатами  $q_* = q_1 - q_0$  относительно центра тяжести всей системы. Положение фиктивного ядра определяет положение обоих ядер (при заданном положении центра тяжести и электронов). Преобразовывая (3.3) к новым координатам  $q_*, q_2, \dots, q_f$ , получаем:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_*} \Delta_* - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_2^f \Delta_\nu + \frac{\hbar^2}{M} \left( \sum_2^f \frac{\partial}{\partial q_\lambda} \right)^2 + U \right\} \psi = E\psi. \quad (3.4)$$

где  $M_* = \frac{\mu_0\mu_1}{\mu_0 + \mu_1}$ . Третий член в скобках исчезающе мал по сравнению со вторым<sup>1</sup> и поэтому может быть отброшен. Потенциальная энергия  $U$  электрического поля может быть приближенно вычислена так, как если бы ядра  $q_0$  и  $q_1$  находились по обе стороны центра тяжести в точках —  $\frac{\mu_1}{\mu_0 + \mu_1} q_*$  и  $\frac{\mu_0}{\mu_0 + \mu_1} q_*$ .

Позже (§ 30) мы еще исследуем уравнение (3.4) и покажем, как задача собственных значений (3.4) приближенно сводится к более про-

<sup>1</sup>Оператор считается «малым» по сравнению с другим оператором, если его матричные элементы, определенные из теории возмущений, относительно малы.

стой задаче о системе электронов в поле двух неподвижных центров и к уравнению колебаний с одной степенью свободы, которая определяет ротационное и вибрационное расщепление электронных термов.

## 1. Вероятности переходов

Вероятность квантового перехода системы из состояния  $\psi_n$  с энергией  $E$  в состояние  $\psi_{n'}$  с энергией  $E' < E$  с одновременным испусканием светового кванта, поляризованного параллельно оси  $x, y$  или  $z$  с  $\hbar\nu = E - E'$ , вычисляется по следующим правилам<sup>1</sup>. Разложим произведение  $X\psi_n$  (или соответственно  $Y\psi_n$  или  $Z\psi_n$ ), где  $X = \sum_0^f e_\nu x_\nu$  — слагающая электрического момента системы в направлении  $x$ , по ортогональной системе собственных функций и определим в этом разложении коэффициенты  $X_{n'n}$  при  $\psi_{n'}$ :

$$X_{n'n} = (\psi_{n'}, X\psi_n).$$

Тогда выражение

$$|X_{n'n}|^2 \frac{4\nu^3}{3\hbar c^3}$$

дает искомую вероятность (отнесенную к единице времени), которой, естественно, пропорциональна интенсивность излученного света. Точно так же интенсивность света, поглощенного при переходе  $E' \rightarrow E$ , пропорциональна  $|X_{n'n}|^2$ . В случае вырождения  $|X_{n'n}|^2$  заменяется суммой квадратов  $\sum |X_{n'n}|^2$  по всем  $n$  и  $n'$ , для которых  $E_n = E$  и  $E_{n'} = E'$ .

Из правила интенсивностей вытекает *правило отбора*: когда  $X_{n'n} = Y_{n'n} = Z_{n'n} = 0$  для всех  $E_n = E$  и  $E_{n'} = E'$ , то переход  $E \rightarrow E'$  практически не происходит — соответствующая спектральная линия отсутствует.

Электрический момент атома  $X$  может быть отнесен к его центру тяжести. Движением ядра по сравнению с движением электронов мы пренебрегаем, так как его расстояние от центра тяжести по порядку величины в  $\mu/M$  раз меньше. Поэтому можно положить

$$X = -e \sum_1^f x_\nu.$$

---

<sup>1</sup>Обоснование этих правил с помощью теории световых квантов см.: П. А. М. Дирак. Основы квантовой механики, 1932.

## § 4. Электрон в поле с центральной симметрией

Если в уравнении Шредингера для одного электрона

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi - eV\psi = E\psi \quad (4.1)$$

потенциал  $V$  является функцией только от расстояния  $r$  (атом водорода, ион гелия), то, как известно, переменные разделяются при введении полярных координат  $r, \vartheta, \varphi$ . Полагая

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda, \quad \Lambda = \frac{1}{\sin \vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (4.2)$$

мы получаем собственные функции в форме произведения:

$$\psi = f(r)Y_l(\vartheta, \varphi), \quad (4.3)$$

$$\Lambda Y_l = \lambda Y_l, \quad (4.4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\lambda}{r^2}\right)f - eVf = Ef. \quad (4.5)$$

$Y_l$  — шаровые функции порядка  $l$ , которые проще всего определить как потенциальные функции  $l$ -той степени  $U_l$  (т. е. как однородные полиномы от  $x, y, z$  степени  $l$ , удовлетворяющие уравнению потенциала  $\Delta U_l = 0$ ), деленные на  $r^l$ :

$$U_l = r^l Y_l, \quad \Delta U_l = 0.$$

Собственные значения  $\lambda$  в (4.4), в силу условия  $\Delta U_l = 0$ , имеют вид

$$\lambda = -l(l+1). \quad (4.6)$$

Шаровые функции  $Y_l$  слагаются из  $2l+1$  линейно-независимых функций вида

$$Y_l^{(m)} = e^{im\varphi} y_l^{(m)}(\vartheta) \quad (-l \leq m \leq l).^1$$

<sup>1</sup>Доказательство. Положим, что потенциальная функция  $U_l$  имеет вид

$$U_l = \sum \sum c_{pq}(x+iy)^p(x-iy)^q z^{l-p-q},$$

тогда уравнение потенциала  $\Delta U_l = 0$  дает рекуррентную формулу для коэффициентов

$$2(p+1)(q+1)c_{p+1,q+1} + (l-p-q)(l-p-q-1)c_{pq} = 0.$$

Так как по (4.4) они являются собственными функциями самосопряженного оператора  $\Lambda$ , то по § 2 две шаровые функции различных порядков взаимно-ортогональны

$$\int \bar{Y}_l Y_{l'} dv = 0 \quad \text{при } l' \neq l.$$

Точно так же взаимно-ортогональны две шаровые функции  $Y_l^{(m)}$  при различных значениях  $m$

$$\int \bar{Y}_l^{(m)} Y_l^{(m')} dv = 0 \quad \text{при } m' \neq m,$$

так как множитель  $e^{-im\varphi} e^{im'\varphi} = e^{i(m'-m)\varphi}$  при интегрировании по  $\varphi$  от нуля до  $2\pi$  дает нуль.

Шаровые функции  $Y_l^{(m)}$  образуют на сфере замкнутую ортогональную систему: каждая непрерывная функция на сфере может быть равномерно аппроксимирована суммой шаровых функций с любой степенью точности.

#### Доказательство.

Так как каждая непрерывная на сфере функция может быть непрерывно продолжена во внутрь сферы, а каждая непрерывная функция в ограниченном пространстве, как известно, аппроксимируется с любой степенью точности полиномом от  $x, y, z$ , то достаточно показать, что каждый полином на сфере равен сумме шаровых функций. Каждый полином является суммой однородных полиномов (форм) различных степеней. Мы считаем, что каждая форма  $n$ -ой степени  $F$  может быть выражена через потенциальные формы  $U_l$  следующим образом:

$$F = U_n + r^2 U_{n-2} + r^4 U_{n-4} + \cdots + r^{2h} U_{n-2h}. \quad (4.7)$$

Для форм нулевого и первого порядка это утверждение очевидно, так как они сами всегда являются потенциальными формами. Считая, что наше утверждение правильно для всех полиномов степени  $< n$ , мы поступаем с полиномом  $F$  степени  $n$  следующим образом: сначала представляем полином  $(n-2)$ -ой степени  $\Delta F$  так:

$$\Delta F = U_{n-2}^* + r^2 U_{n-4}^* + r^4 U_{n-6}^* + \cdots, \quad (4.8)$$

---

Обозначим через  $U_l^{(m)}$  ту часть выражения  $U_l$ , члены которой обладают постоянной разностью  $p - q = m$ ; рекуррентная формула определяет коэффициенты  $U_l^{(m)}$  с точностью до общего множителя, так что  $U_l = \sum_m U_l^{(m)}$  и  $U_l^{(m)} = r^l e^{im\varphi} y_l^{(m)}(\vartheta)$ . ■

полагаем

$$U_l^* = (n - l)(n + l + 1)U_l \quad (l = n - 2, n - 4, \dots) \quad (4.9)$$

и определяем  $U_n$  из (4.7).

Докажем еще, что это  $U_n$  удовлетворяет уравнению потенциала. Применив к обеим частям (4.7) оператор  $\Delta$ , получаем после простых вычислений

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta U_n + \sum_{l=n-2k} (n - l)(n + l + 1)r^{2k-2}U_l = \\ &= \Delta U_n + U_{n-2}^* + r^2 U_{n-4}^* + \dots \end{aligned} \quad (4.10)$$

Сравнение (4.8) и (4.10) дает  $\Delta U_n = 0$ , что и требовалось доказать. ■

По § 2 из замкнутости шаровых функций следует, что произведения (3.4) представляют *все* собственные функции (4.1).

Собственные значения  $E$  уравнения (4.5) для каждого значения азимутального квантового числа  $l$  нумеруются по возрастающим значениям с помощью главного квантового числа  $n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots$ . Каждый уровень энергии  $E(l, n)$  вырожден  $(2l + 1)$ -кратно, так как для  $Y_l$  в (4.3) возможны все  $Y_l^{(m)}$  с  $-l \leq m \leq l$ . Число  $m$  называется *магнитным квантовым числом*.

Для дальнейшего изучения задачи собственных значений укажем на известную литературу<sup>1</sup>.

В кулоновском поле притяжения (водород,  $\text{He}^+$ ) с потенциалом  $V = \frac{Ze}{r}$  термы с одинаковыми  $n$  и с  $l = 0, 1, \dots, n - 1$  совпадают и мы имеем

$$E(n, l) = E_n = -\frac{B}{n^2}; \quad B = \frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2}.$$

Это дает, в соответствии с опытом, для термов в «волновых числах» (обратных длинах волн)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{E}{2\pi\hbar c} = \frac{R}{n^2}, \quad R = \frac{Z^2 \mu e^4}{4\pi\hbar^3 c} = 109722 \text{ см}^{-1}.$$

Переходы

$$E_n \rightarrow E_2, \quad E_n \rightarrow E_3, \quad E_n \rightarrow E_1$$

дают серии Бальмера, Пашена и Лаймана водородного спектра (см. рис. 1).

<sup>1</sup>E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig, 1927.

Курант и Гильберт. Методы математической физики. Глава V, §12, ГТТИ. 1933 г.

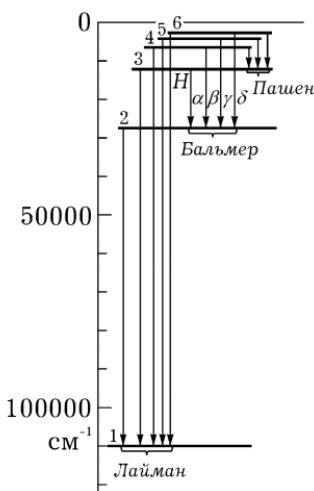


Рис. 1. Спектр атома водорода.

Так как  $\frac{\partial}{\partial x} U_l$  является потенциальной формой, то в разложение (4.8) входит только начальный член. Отсюда следует:

$$xU_l = U_{l+1} + r^2 U_{l-1}.$$

Положим опять  $U_l = r^l Y_l$ , тогда

$$xY_l = rY_{l+1} + rY_{l-1}. \quad (4.12)$$

В разложение  $x\psi_{nl}$  (4.11) по собственным функциям входят только такие члены  $\varphi_{n'l'} = f_{n'l'}(r)Y'_{l'}$ , для которых  $l' = l \pm 1$ . То же самое имеет место для  $u\psi_{nl}$  и  $z\psi_{nl}$ . Отсюда следует *правило отбора для азимутального квантового числа*

$$l \rightarrow l \pm 1.$$

Для водорода это правило не может быть проверено на опыте, так как термы с различными  $l$  совпадают. Как показывает опыт, щелочные металлы Li, Na, K, Cs обладают «водородоподобными» спектрами. Наблюдаемые у них термы можно расположить в серии  $s, p, d, f$ , и иногда еще  $g$ . Термы каждой серии нумеруются с помощью главного квантового числа  $n$ . Поэтому

для термов  $s$ -серии пишем  $1s, 2s, 3s, \dots$

для термов  $p$ -серии пишем  $2p, 3p, \dots$  и т. д.

Для некулоновского поля термы с различными  $l$ , вообще говоря, различны.

По § 3 вероятности перехода получаются путем разложения  $X\psi_{nl} = -ex\psi_{nl}, Y\psi_{nl}$  и  $Z\psi_{nl}$  по собственным функциям  $\psi_{n'l'}$ . Чтобы получить разложение величины

$$x\psi_{nl} = xf_{nl}(r)Y_l(\vartheta, \varphi) \quad (4.11)$$

по  $\psi_{n'l'}$ , надо сначала разложить  $xY_l$  на сфере по шаровым функциям. Применим к полиному  $f = xU_l$  вышеприведенное разложение (4.7). Мы легко находим, что

$$\Delta f = \Delta(xU_l) = \frac{\partial}{\partial x} U_l = U_{l-1}^*.$$

Для термов  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ ,  $nf$ ,  $ng$  имеет место формула

$$-\frac{R}{(n - \varkappa)^2}, \quad (4.13)$$

где  $\varkappa$  — поправка, мало зависящая от  $n$  и лежащая между  $1/2$  и  $0$ , и для высших серий ( $d$ ,  $f$  и т. д.) очень близкая к нулю. Спектральные линии возникают при переходе от термов какой-либо серии к термам *соседней* серии. А именно,  $s$ -термы комбинируют только с  $p$ -термами,  $p$ -термы с  $s$ - и  $d$ -термами и т. д. (см. рис. 2). Для совпадения с вышеуказанными правилами отбора надо приписать сериям  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  значения  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

Водородоподобный характер спектра становится понятным, если принять, что, например, атом Li состоит из обладающего шаровой симметрией «остатка»  $\text{Li}^+$  (ядро и два электрона), находящегося, как правило, в основном состоянии, и внешнего электрона, совершающего квантовые переходы. Поле остатка приближенно равно полю ядра, экранированного двумя электронами<sup>1</sup>. Экранирование полно для внешних точек и не полно вблизи ядра. Поэтому экранированное поле не является чисто кулоновским полем. Его можно приближенно рассматривать на больших расстояниях, как кулоновское поле, как в атоме водорода, но на малых расстояниях к нему прибавляется, в качестве «возмущения», дополнительное притяжение, уменьшающее потенциальную энергию, а, следовательно, и собственные значения. Из «теории возмущений» (см. § 5) следует, что, когда собственные функции невозмущенной задачи малы вблизи ядра, влияние возмущения мало и, напротив, оно велико, когда собственные функции вблизи ядра велики. При больших значениях  $l$  собственные функции водородной задачи малы при малых  $r$  и их раз-

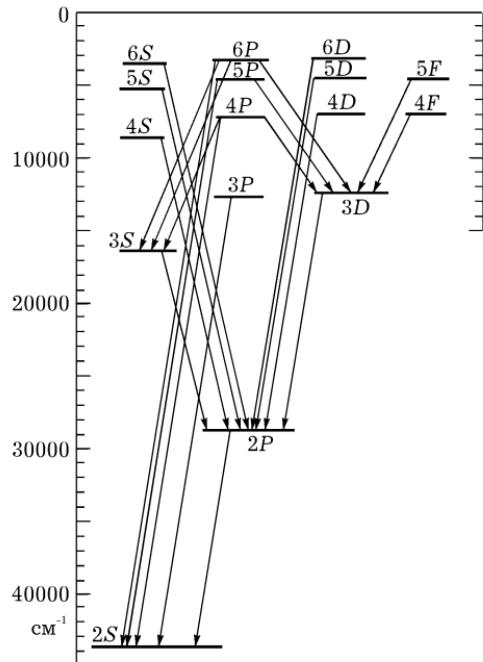


Рис. 2. Дуговой спектр лития.

<sup>1</sup> Во втором приближении учитывается и «поляризация» остатка внешним электроном.

ложение в степенной ряд начинается с  $r^l$ . Это объясняет увеличение водородоподобности серий при увеличении  $l$ .

## § 5. Теория возмущений

Задача теории возмущений заключается в следующем. Оператор энергии  $H$  состоит из двух частей

$$H = H^0 + \varepsilon W.$$

Вторая часть представляет собой «возмущающий член» с малым множителем  $\varepsilon$ . Поэтому решаемая задача собственных значений имеет вид

$$(H^0 + \varepsilon W)\psi = E\psi. \quad (5.1)$$

Невозмущенная задача  $H^0\varphi = E^0\varphi$  считается уже решенной. Мы считаем, что собственные функции  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$  образуют нормированную ортогональную замкнутую систему и что соответствующие собственные значения  $E_1^0, E_2^0$  расположены в порядке возрастающих величин. Нашей задачей является определить в первом приближении, т. е. с точностью до членов порядка  $\varepsilon^2$ , собственные функции, и в особенности собственные значения возмущенной задачи.

Мы принимаем, что собственные значения непрерывно и дифференцируемо зависят от  $\varepsilon$ . Следовательно,  $n$ -ое собственное значение  $E_n$  лежит вблизи собственного значения невозмущенной задачи  $E_n^0$  и может быть разложено по степеням  $\varepsilon$  (ряд Тейлора с остаточным членом)

$$E_n = E_n^0 + \zeta_n \varepsilon + \dots. \quad (5.2)$$

Сначала мы опустим индекс  $n$  и разложим обе стороны (5.1) по ортогональной системе  $\varphi_\nu$ . Мы имеем

$$\begin{aligned} \psi &\sim \sum_1^\infty c_\lambda \varphi_\lambda, \\ W\varphi_\mu &\sim \sum_1^\infty w_{\lambda\mu} \varphi_\lambda, \\ H^0\varphi_\lambda &= E_\lambda^0 \varphi_\lambda. \end{aligned}$$

Приравнивая коэффициенты разложения в (5.1), получаем

$$c_\lambda E_\lambda^0 + \varepsilon \sum_1^\infty w_{\lambda\mu} c_\mu = c_\lambda E. \quad (5.3)$$

Это уравнение является точным.  $E$  лежит вблизи одного из  $E_\lambda^0$ . Следовательно, если  $E_\lambda^0 \neq E_n^0$ , то при малых значениях  $\varepsilon$  величина  $E_\lambda^0 - E$  так же больше некоторого заданного положительного числа. Поэтому (5.3) можно решить относительно  $c_\lambda$

$$c_\lambda = \frac{\varepsilon \sum_{\mu=1}^{\infty} w_{\lambda\mu} c_\mu}{E_\lambda^0 - E}. \quad (5.4)$$

Следовательно, речь идет о том, какие  $E_\lambda^0 \neq E_n^0$ .

В невозмущенной задаче может быть  $k$  следующих друг за другом равных собственных значений, которые мы обозначим через  $E_n^0 = E_{n+1}^0 = \dots = E_{n+k-1}^0$  ( $k$ -кратное вырождение). Тогда для  $\lambda \neq n, n+1, \dots, n+k-1$  можно применить решение (5.4), откуда следует что  $c_\lambda$  с  $\lambda \neq n, n+1, \dots, n+k-1$  малые величины порядка  $\varepsilon$ .

Но  $c_n, c_{n+1}, \dots, c_{n+k-1}$  не малы или, по крайней мере, не все малы. Обозначим их предельные значения при  $\varepsilon = 0$  через  $c_n^0, c_{n+1}^0, \dots, c_{n+k-1}^0$ , т. е. положим

$$c_\lambda = c_\lambda^0 + \dots. \quad (5.5)$$

Подставив (5.2) и (5.5) в (5.3), сравнивая члены с  $\varepsilon$  и приняв во внимание порядок величины членов  $c_\lambda$  с  $\lambda \neq n, n+1, \dots, n+k-1$ , получим

$$\sum_n^{n+k-1} w_{\lambda\mu} c_\mu^0 = \zeta c_\lambda^0 \quad (\lambda = n, n+1, \dots, n+k-1). \quad (5.6)$$

Исключая  $c_\mu^0$ , получим «вековое уравнение»

$$\begin{vmatrix} w_{nn} - \zeta & w_{n,n+1} & \cdots & w_{n,n+k-1} \\ w_{n+1,n} & w_{n+1,n+1} - \zeta & \cdots & w_{n+1,n+k-1} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ w_{n+k-1,n} & w_{n+k-1,n+1} & \cdots & w_{n+k-1,n+k-1} - \zeta \end{vmatrix} = 0, \quad (5.7)$$

корни которого  $\zeta_n, \zeta_{n+1}, \dots, \zeta_{n+k-1}$  по (5.2) определяют в первом приближении уровни энергии возмущенной задачи.  $k$ -кратно вырожденный терм  $E_n^0$  вследствие возмущения «расщепляется» на  $k$  термов (не обязательно различных). Для каждого корня  $\zeta_\lambda$  с помощью (5.6) определяем  $c_n^0, \dots, c_{n+k-1}^0$ , т. е. значения начальных членов рядов  $c_n, \dots, c_{n+k-1}$ . Начальные члены рядов для остальных  $c_\lambda$  (т. е. члены с  $\varepsilon$ ) получаются из (5.4). Коэффициенты разложения найденного таким образом

решения возмущенной задачи отличаются только членами первого и высших порядков от коэффициентов линейной комбинации  $c_n^0 \varphi_n + \dots + c_{n+k-1}^0 \varphi_{n+k-1}$ .

Задачу «приведения к главным осям» (5.6) мы еще рассмотрим далее в § 8. Там будет показано, что  $i$ -кратному корню (5.7) соответствует  $i$  независимых решений (5.6), как это и требуется для нашей задачи собственных значений. Легко видеть, что решение задачи приведения к главным осям (5.6) одновременно дает «первое приближение» собственных значений и «нулевое приближение» собственных функций. Понятно, можно продолжить аппроксимирование до более высоких степеней  $\varepsilon$ , но мы не пойдем далее в этом направлении.

Полученное первое приближение собственных значений при возрастании  $\varepsilon$  становится неточным, как только в (5.4) знаменатель становится одного порядка величины с числителем, т. е. когда возмущенное значение  $E$  близко к другому терму  $E_\lambda^0 \neq E_n^0$ . Тогда говорят, что члены  $E_\lambda^0$  и  $E_n^0$  взаимно возмущены. Но взаимное возмущение исчезает, если исчезают входящие в числитель члены  $w_{\mu\lambda}$ , т. е. два терма  $E', E''$  не возмущаются, хотя они близки друг к другу, когда  $w_{\lambda\mu} = 0$  для  $E_\lambda^0 = E'$ ,  $E_\mu^0 = E''$ .

Способ вычисления возмущений меняется, когда «невозмущенные» собственные функции  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$  являются не собственными функциями оператора  $H_0$ , а решением различных приближенных задач собственных значений, и поэтому не образуют ортогональной системы. Мы все же предполагаем, что функции  $\varphi_\nu$  образуют замкнутую систему или, по крайней мере, что собственные функции  $\psi$  полного оператора  $H$  с достаточным приближением могут быть заменены суммой  $\sum_1^N c_\mu \varphi_\mu$ , причем сумма содержит большое, но конечное число членов. Задача собственных значений  $H\psi = E\psi$  тогда принимает вид

$$\sum c_\mu H \varphi_\mu = E \sum c_\mu \varphi_\mu. \quad (5.8)$$

В «нулевом приближении»  $H\varphi_\mu = E_\mu \varphi_\mu$  и приравнивание коэффициентов слева и справа дает, как и прежде, то, что в нулевом приближении все  $c_\mu$  равны нулю, за исключением тех  $c_\mu$ , характеристические значения которых  $E_\mu$  в нулевом приближении совпадают с  $E$ . Вместо того чтобы, как это мы делали ранее в (5.3), разлагать обе части по  $\varphi_\mu$ , что сопряжено с известными трудностями вследствие неортогональности  $\varphi_\lambda$ , образуем из обеих сторон (5.8) скалярное произведение с  $\varphi_\lambda$  для  $\lambda = n, n+1, \dots, n+k-1$ :

$$\sum c_\mu (\varphi_\lambda, H \varphi_\mu) = E \sum c_\mu (\varphi_\lambda, \varphi_\mu).$$

$(\varphi_\lambda, \varphi_\mu)$  при  $\lambda \neq \mu$  очень мало, так как  $\varphi_\lambda$ , как почти собственные функции оператора  $H$ , образуют почти ортогональную систему. Точно так же  $(\varphi_\lambda, H\varphi_\mu)$  очень мало для  $\lambda \neq \mu$ , так как  $H\varphi_\mu$  почти равно  $E_\mu \varphi_\mu$ . Если мы отбросим эти малые члены, которые, кроме того, умножены на малые коэффициенты  $c_\mu$  (следовательно, для  $\mu \neq n, n+1, \dots, n+k-1$ ) соответственно тому, как мы ранее пренебрегали членом с  $\varepsilon^2$ , то остается конечная система уравнений, аналогичная (5.6)

$$\sum_n^{n+k-1} c_\mu(\varphi_\lambda, H\varphi_\mu) = E \sum_n^{n+k-1} c_\mu(\varphi_\lambda, \varphi_\mu).$$

Положим для сокращения  $(\varphi_\lambda, \varphi_\mu) = g_{\lambda\mu}$  и  $(\varphi_\lambda, H\varphi_\mu) = h_{\lambda\mu}$ , тогда наша система уравнений принимает вид

$$\sum_n^{n+k-1} (h_{\lambda\mu} - Eg_{\lambda\mu}) c_\mu = 0.$$

Исключение  $c_\mu$  дает опять вековое уравнение

$$|h_{\lambda\mu} - Eg_{\lambda\mu}| = 0,$$

откуда в первом приближении определяются значения энергии.

Если в вышеприведенных вычислениях не пренебрегать малыми членами с  $\mu = n, n+1, \dots, n+k-1$ , т. е. принимать во внимание всю сумму  $\sum_1^N c_\mu \varphi_\mu$  и увеличивать  $N$ , то мы будем получать вековые уравнения все возрастающей степени, из которых мы все с большей точностью будем определять значения энергии. Это — метод Ритца для приближенного решения задачи собственных значений.

Теорию возмущений можно применить так же для исследования поведения заданной волновой функции при возмущении, зависящем от времени. Изложение этого вопроса можно найти в учебниках по квантовой механике.

## § 6. Момент импульса и бесконечно малые вращения

Компонентам момента импульса  $f$ -электронной системы по § 2 соответствуют операторы

$$\left. \begin{aligned} \hbar L_x &= \frac{\hbar}{i} \sum \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hbar L_y &= \frac{\hbar}{i} \sum \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hbar L_z &= \frac{\hbar}{i} \sum \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \end{aligned} \right\} \quad (6.1)$$

где суммирование производится по всем электронам. Оператор для квадрата углового момента определяется выражением

$$\hbar^2 \mathfrak{L}^2 = \hbar^2 (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2).$$

Операторы  $L_x, L_y, L_z$  непосредственно связаны с пространственным вращением.

При вращении вокруг оси  $z$  всех точек  $(x, y, z)$  конфигурационного пространства электрона на «бесконечно малый» угол  $\delta\alpha$  координаты  $x, y, z$  изменяются на

$$\delta x = -y\delta\alpha; \quad \delta y = x\delta\alpha; \quad \delta z = 0$$

(с точностью до величин, малых по сравнению с  $\delta\alpha$ ). При вращении  $D$  пространства функция  $\psi(q) = \psi(x, y, z)$  переходит в функцию  $D\psi = \psi'$ , определяемую выражением<sup>1</sup>

$$\psi'(Dq) = \psi(q) \quad \text{или} \quad \psi'(q) = \psi(D^{-1}q),$$

где  $D^{-1}$  — обратное или инверсное вращение. Таким образом,

$$\psi'(x, y, z) = \psi(x - \delta x, y - \delta y, z - \delta z),$$

$$\delta\psi = \psi' - \psi = -\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta x - \frac{\partial\psi}{\partial y}\delta y - \frac{\partial\psi}{\partial z}\delta z = \left( y \frac{\partial\psi}{\partial x} - x \frac{\partial\psi}{\partial y} \right) \delta\alpha.$$

Операция —  $\left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$ , которая вследствие приращения функции  $\psi$  при вращении  $\delta\alpha$  определена с точностью до величин высшего порядка,

---

<sup>1</sup>Это значит, что графическое изображение функции (система ее поверхностей уровней в пространстве) подчиняется вращению  $D$ .

называется *бесконечно-малым вращением вокруг оси Z*. Для функции от многих переменных  $\psi(q_1, \dots, q_f)$  приращение при *одновременном* вращении всех точек  $q_1, \dots, q_f$  на тот же самый угол определяется оператором

$$I_z = - \sum_1^f \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -iL_z. \quad (6.2)$$

Как можно легко показать, операторы  $I_x, I_y, I_z$  удовлетворяют соотношениям коммутативности

$$\left. \begin{aligned} I_x I_y - I_y I_x &= I_z, \\ I_y I_z - I_z I_y &= I_x, \\ I_z I_x - I_x I_z &= I_y. \end{aligned} \right\} \quad (6.3)$$

В случае поля с шаровой симметрией собственные функции определенного уровня энергии при любом вращении, а следовательно, и при бесконечно малом вращении  $I_x, I_y$  или  $I_z$ , переходят опять в собственные функции того же уровня энергии; таким образом, линейная совокупность этих собственных функций всегда претерпевает линейное преобразование. Для одного электрона собственная функция является произведением функций  $f(r)$  на шаровую функцию  $l$ -той степени  $Y_l$ . При операциях  $I_x, I_y, I_z$  она претерпевает определенное линейное преобразование. Множитель  $f(r)$  остается инвариантным и поэтому несущественен. Например,

$$I_z Y_l^{(m)} = -im Y_l^{(m)},$$

(потому что  $Y_l^{(m)}$  зависит от угла  $\varphi$  только через множитель  $e^{im\varphi}$ ) и, следовательно,

$$L_z Y_l^{(m)} = m Y_l^{(m)}.$$

Таким образом, функция  $Y_l^{(m)}$  принадлежит к собственному значению  $m$  оператора  $L_z$  или: в состоянии  $f(r)Y_l^{(m)}$   $L_z$  имеет определенное значение  $m$ .

Вычислим теперь оператор  $\mathfrak{L}^2$ . В случае одного электрона

$$\begin{aligned}-\mathfrak{L}^2 &= \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}\right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = \\&= \left(y^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - y \frac{\partial}{\partial y} - z \frac{\partial}{\partial z}\right) + \dots = \\&= r^2 \Delta - \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z}\right)^2 - \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z}\right).\end{aligned}$$

Переходя к полярным координатам, с помощью (4.2) и выражения  $x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} = r \frac{\partial}{\partial r}$ , получаем

$$-\mathfrak{L}^2 = \Lambda. \quad (6.4)$$

Отсюда следует по (4.4) и (4.6)

$$\mathfrak{L}^2 Y_l = l(l+1)Y_l$$

и аналогично, так как оператор  $\Lambda$  действует только на  $\vartheta$  и  $\varphi$ , но не на  $r$ ,

$$\mathfrak{L}^2 f(r)Y_l = l(l+1)f(r)Y_l,$$

т. е. в состоянии  $f(r)Y_l$  оператор  $\mathfrak{L}^2$  имеет определенное значение  $l(l+1)$ .

Следовательно, момент импульса  $\hbar \mathfrak{L}$  является вектором, квадрат которого в состоянии  $f(r)Y_l^{(m)}$  ( $m = l, l-1, \dots, -l$ ) имеет значение  $\hbar^2 l(l+1)$ , а составляющая по оси  $z$  — значение  $\hbar m$ . Для ясности можно представить себе вектор длины  $\hbar l$ , направление которого выбрано так, что его составляющая по оси  $Z$  принимает все возможные значения  $\hbar l, \hbar(l-1), \dots, -\hbar l$ .

Если составляющая по оси  $z$  имеет определенное значение, то составляющие по другим направлениям не могут иметь определенных значений: операторы  $L_x$  и  $L_z$  не коммутируют между собой и поэтому не обладают общей системой собственных функций. Шаровые функции  $Y_l^{(m)}$ , которые мы произвольно приняли за базис для всех шаровых функций, являются поэтому собственными функциями  $L_z$  в линейной совокупности всех шаровых функций.

## 1. Эффект Зеемана

Линейный возмущающий магнитный член в уравнении Шредингера для одного электрона имеет вид

$$W = \frac{e}{\mu c} (\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{p}),$$

где  $\mu$  — масса,  $e$  — заряд электрона,  $\mathfrak{A}$  — вектор-потенциал ( $\text{rot } \mathfrak{A} = \mathfrak{H}$ ) и  $\mathfrak{p}$  — вектор с компонентами  $p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$  и т. д.; в случае постоянного магнитного поля, имеющего напряжение  $\mathfrak{H}$  в направлении  $z$  ( $\mathfrak{A}_x = \frac{1}{2}y\mathfrak{H}_z$ ;  $\mathfrak{A}_y = -\frac{1}{2}x\mathfrak{H}_z$ ;  $\mathfrak{A}_z = 0$ ), это выражение сводится к следующему:

$$W = \varkappa \mathfrak{H}_z L_z, \quad \text{где } \varkappa = \frac{e\hbar}{2\mu c} = \text{магнетон Бора.}$$

Если  $H_0$  — невозмущенный оператор энергии (обладающий центральной симметрией), то, согласно вышеизложенному, собственные функции оператора  $H_0$  для определенного собственного значения  $E_0$  можно подобрать так, чтобы они одновременно принадлежали к определенному собственному значению  $m$  оператора  $L_z$ . Тогда они являются одновременно собственными функциями суммы  $H = H_0 + W = H_0 + \varkappa \mathfrak{H}_z L_z$  для собственного значения

$$E = E_0 + \varkappa \mathfrak{H}_z m. \quad (6.5)$$

Поэтому расщепление термов при эффекте Зеемана равно  $\varkappa \mathfrak{H}_z m$ . Дословно то же самое можно сказать и о системе со многими электронами. Собственные функции каждого уровня энергии можно при этом подобрать так, чтобы они одновременно являлись собственными функциями оператора  $L_z$ . Собственные значения  $m$  оператора  $L_z$  называются «магнитным квантовым числом», потому что, согласно предыдущему, атом ведет себя как магнит, магнитный момент которого в направлении  $Z$ , равен  $m$  магнетонов Бора. Частота  $\nu$  расщепленной спектральной линии определяется соотношением

$$\hbar\nu = E - E' = (E_0 - E'_0) + \varkappa \mathfrak{H}_z (m - m'). \quad (6.6)$$

## 2. Правило отбора для $m$

Вероятности переходов, которым пропорциональны интенсивности линий, излучаемых при эффекте Зеемана, можно по § 3 получить,

разлагая произведения  $X\psi_n, Y\psi_n, Z\psi_n$  по собственным функциям  $\psi_{n'}$ . Выберем  $\psi_n$  и  $\psi_{n'}$  снова так, чтобы при вращении  $D_\alpha$  вокруг оси  $z$  на угол  $\alpha$  они умножались на  $e^{-im\alpha}$  или  $e^{-im'\alpha}$ , и положим

$$(X + iY)\psi_n \sim \sum (X_{n'n} + iY_{n'n})\psi_{n'},$$

$$(X - iY)\psi_n \sim \sum (X_{n'n} - iY_{n'n})\psi_{n'},$$

$$Z\psi_n \sim \sum Z_{n'n}\psi_{n'}.$$

В левой части этих рядов при вращении  $D_\alpha$ , появляются множители  $e^{-i(m+1)\alpha}, e^{-i(m-1)\alpha}, e^{-im\alpha}$ . Вращение в правой части можно произвести двояко: или применив вращение  $D_\alpha$  ко всем членам, что даст для членов с  $\psi_{n'}$  множитель  $e^{-im'\alpha}$ , или весь ряд умножить на  $e^{-i(m+1)\alpha}$ , или соответственно на  $e^{-i(m-1)\alpha}$ , или на  $e^{-im\alpha}$ . Обе операции должны дать одинаковые результаты. Отсюда следует, что в первом ряду в действительности могут встречаться только члены с  $m' = m + 1$ , во втором только с  $m' = m - 1$  и в третьем с  $m' = m$ . Таким образом, имеем правило отбора

$$m' = m + 1, m, m - 1 \quad (6.7)$$

с добавлением, что при  $m' = m$  излучается только свет, поляризованный параллельно оси  $z$ , тогда как при  $m' = m \pm 1$  наблюдателю в плоскости  $xy$  свет представляется линейно поляризованным в этой плоскости, а наблюдателю в направлении оси  $z$  — поляризованным по кругу<sup>1</sup>.

Предыдущие соображения справедливы для любого силового поля с аксиальной симметрией и для любого числа электронов в предположении, что собственные функции можно подобрать так, чтобы они при вращении  $D_\alpha$  умножались на  $e^{-im\alpha}$ . В случае эффекта Зеемана волновые числа для различных компонент расщепленной спектральной линии по (6.6) зависят только от разности  $m - m'$ , которая по (6.7) может быть только 0 или  $\pm 1$ . Это значит, что *каждая линия распадается на три равно отстоящие компоненты, соответствующие переходам  $m \rightarrow m + 1, m \rightarrow m, m \rightarrow m - 1$ , для которых имеет место вышеупомянутое правило поляризации. Это нормальный эффект Зеемана*. Мы не имеем здесь возможности рассмотреть аномальный эффект, но вернемся к нему в IV разделе при изучении «вращающегося электрона».

---

<sup>1</sup>Эти результаты легко получить из классических законов электродинамики, если изменение углового момента на  $\pm 1$  связать, согласно принципу соответствия, с круговым движением электрона.