
ГЛАВА IV «Вращающийся электрон»

§ 21. Спин

Мы видели в § 6, что употреблявшееся до сих пор волновое уравнение Шредингера с магнитным возмущающим членом в операторе энергии

$$\frac{e}{\mu c} \mathcal{A}p = \varkappa \hbar \mathcal{L} \quad (\mu = \text{масса}, e = \text{заряд}, \varkappa = \frac{e \hbar}{2 \mu c})$$

в состоянии объяснить только нормальный эффект Зеемана, когда он имеет место для синглетных термов, но не аномальный эффект. Для объяснения аномального эффекта Зеемана оказалось необходимым, наряду с магнитным моментом движения по орбите, всегда пропорциональным механическому моменту, ввести в атом еще один магнитный момент. По гипотезе Уленбека и Гаудсмита¹, этот момент происходит от наличия у электрона так называемого *спина*, т. е. собственного момента импульса «вращающегося электрона».

Непосредственное механическое действие электронного спина наблюдается при намагничивании ферромагнитных веществ. При этом эксперимент показывает, что изменение механического момента вращения так относится к изменению магнитного момента, как $\frac{e}{\mu c}$ или как $\hbar : 2\varkappa$ вместо $\hbar : \varkappa$, как должно было быть, если бы намагничивание зависело от движения электронов по орбитам. Этую аномалию объясняют тем, что спин является единственной причиной ферромагнетизма, причем магнитный момент «вращающегося электрона» в два раза больше, чем магнитный момент движения по орбите с равным механическим моментом импульса.

Опыт Штерна и Герлаха, при котором пучок атомов серебра в основном состоянии ($l = 0$) проходит в направлении x через магнитное поле, величина которого сильно меняется в направлении z , показывает, что спин *квантован* (так же, как и магнитный момент импульса \mathcal{L}), т. е. что его компоненты в определенном направлении могут принимать

¹ Uhlenbeck und Goudsmit. Naturwissenschaften. Bd. 13 (1925) S. 953. Nature Bd. 117 (1926) S. 264.

только дискретные значения на магнитик, момент которого в направлении z равен μ_z ; в этом поле действует сила $\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} \mu_z$. Пучок расщепляется на две части, соответствующие значениям $\mu_z = \pm \varkappa$. Если сделать правдоподобное предположение, что только один электрон ответственен за магнитный момент, тогда как спины других электронов взаимно уничтожаются¹, то мы придем к выводу, что магнитный момент электрона может принимать в любом направлении только значения $\pm \varkappa$, а механический момент импульса (спин) — только значения $\pm \frac{1}{2}\hbar$.

Это квантование спина дает возможность объяснить мультиплетное расщепление спектральных термов. В простейшем случае щелочного металла, где только один электрон играет заметную роль, это явление сводится к следующему: в первом приближении уровни совпадают с вычисленными в § 4 значениями энергии для электрона в центральном поле, но, за исключением уровня s , для которого $l = 0$, все они состоят из тонкого дублета. При введении возмущающего поля, не обладающего центральной симметрией, один из членов дублета расщепляется на $2l + 2$, а второй на $2l$ компонент, тогда как в бесспиновой теории должно иметь место расщепление на $2l + 1$ компонент. Можно соединить оба уровня вместе с помощью квантового числа j , принимающего для $(2l + 2)$ -кратно вырожденного уровня значение $l + \frac{1}{2}$ и для второго уровня значение $l - \frac{1}{2}$. Для уяснения положения вещей представим себе, что орбитальный момент импульса $\hbar l$ и спиновый момент импульса $\frac{1}{2}\hbar$ соединяются в равнодействующий $\hbar j$ с $j = l \pm \frac{1}{2}$. Этот общий момент импульса обладает степенью вырождения $2j + 1$ точно так же, как и в «бесспиновом» случае момент импульса $\hbar l$ обладает степенью вырождения $2l + 1$.

Вследствие взаимодействия спина $\frac{1}{2}\hbar$ с орбитальным моментом импульса $\hbar l$ оба терма $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$ разделяются. Строгое обоснование этой «векторной схемы» мы дадим далее. Здесь отметим только, что векторная схема подобного вида качественно хорошо объясняет мультиплетное расщепление сложных спектров.

Ланде эмпирически нашел, что термы $j = l \pm \frac{1}{2}$ в слабом магнитном поле распадаются на $2j + 1$ равноотстоящие компоненты, смещение

¹Между прочим, это предположение подтверждается тем, что ион серебра Ag^+ (так же, как и Na^+ , K^+ и т. д.) не обнаруживает никакого эффекта Зеемана.

которых относительно невозмущенного терма равно

$$g\hbar\mathfrak{H}_z m \left(g = \frac{j + 1/2}{l + 1/2}; m = j, j - 1, \dots, -j \right). \quad (21.1)$$

В случае $l = 0$, когда весь момент импульса определяется спином, $m = \pm \frac{1}{2}$ и $g = 2$. Произведения $m = \pm \frac{1}{2}$ на \hbar дают возможные значения z -компоненты момента импульса и множитель $g = 2$ опять подтверждает, что моменту импульса $\hbar m$ соответствует магнитный момент $2\hbar m$.

Мы приходим, таким образом, к следующим гипотезам.

1) Электрон обладает собственным механическим моментом импульса или спином $\frac{1}{2}\hbar$, компоненты которого в любом фиксированном пространственном направлении могут принимать значения только $\pm \frac{1}{2}\hbar$.

2) Энергетическое действие спина, пока не введено внешнее магнитное поле, мало по сравнению с действием электрического заряда.

3) Спину $\frac{1}{2}\hbar$ соответствует магнитный момент \varkappa .

§ 22. Волновая функция «вращающегося электрона»

Попробуем перевести эту гипотезу на язык волновой механики. Существование спина кинематически означает, что электрон не просто материальная точка с тремя только степенями свободы x, y, z , но что к ним еще прибавляется (по крайней мере) одна степень свободы спина. В качестве таковой выберем компоненту спина по оси z , выраженную в единицах $\frac{1}{2}\hbar$. Эта z -компоненты является переменной σ_z , которая по первой гипотезе предыдущего параграфа может принимать только значения $+1$ и -1 . Согласно Паули¹, мы введем волновую функцию

$$\psi(x, y, z, \sigma_z) = \psi(q, \sigma_z),$$

где координаты q могут меняться во всем пространстве, а σ_z принимает только значение $+1$ и -1 . Эта функция «со спином» равносечна паре функций

$$\psi_1 = \psi(q, 1); \quad \psi_2 = \psi(q, -1)$$

¹Pauli, W. Z. f. Physik. Bd. 43, S. 601 (1927).

или, как еще лучше сформулировать, она является волновой функцией с двумя «компонентами» ψ_1, ψ_2 , являющимися обычными функциями от координат.

В статистическом толковании волновой механики интеграл $\int \psi_1 \bar{\psi}_1 dv$, взятый по некоторой области пространства, пропорционален вероятности того, что электрон со спином, направленным параллельно положительной оси z , находится в этой части пространства. Точно так же $\int \psi_2 \bar{\psi}_2 dv$ пропорционален вероятности того, что в рассматриваемой области имеется электрон с противоположно направленным спином, тогда как сумма

$$\int (\psi_1 \bar{\psi}_1 + \psi_2 \bar{\psi}_2) dv$$

дает вероятность того, что электрон вообще находится в этой области.

Две компоненты ψ_1, ψ_2 функции ψ можно рассматривать как компоненты вектора в двухмерном векторном пространстве — «спиновом пространстве». Постоянные векторы этого пространства являются парами чисел, следовательно, функциями только от спиновых координат. Введем теперь в этом векторном пространстве два каких-нибудь постоянных базисных вектора u_1, u_2 , тогда при их помощи можно выразить все векторы

$$\psi = \omega_1 u_1 + \omega_2 u_2. \quad (22.1)$$

Коэффициенты ω_λ могут зависеть от пространственных координат q . Они получаются из ψ_1, ψ_2 путем линейного преобразования с постоянными коэффициентами.

Согласно второй гипотезе § 21, волновое уравнение для каждой ψ -компоненты ψ_1, ψ_2 или ω_1, ω_2 в первом приближении должно иметь такой же вид, как и уравнение для шредингеровской функции ψ

$$H\omega_\nu = E\omega_\nu.$$

Во втором приближении оператор H содержит небольшие возмущающие члены, связанные со спиновой координатой σ . Следовательно, в первом приближении можно подставить в (22.1) для ω_1 и ω_2 две произвольные собственные функции уравнения Шредингера, принадлежащие к одному и тому же собственному значению H . Число линейно-независимых ψ для каждого уровня энергии теперь увеличивается вдвое: если $\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(h)}$ бессpinовые собственные функции для собственного значения E , то

$$\left. \begin{array}{l} \psi^{(1)} u_1, \psi^{(2)} u_1, \dots, \psi^{(h)} u_1 \\ \psi^{(1)} u_2, \psi^{(2)} u_2, \dots, \psi^{(h)} u_2 \end{array} \right\} \quad (22.2)$$

являются $2h$ линейно-независимыми собственными функциями того же уровня, которые могут переходить друг в друга при учете спинового возмущения. Это удвоение степени вырождения находится в согласии с хорошо известными опытными данными о дублетном расщеплении спектральных термов щелочных металлов; поэтому нет никаких оснований вводить еще степени свободы, кроме σ_z .

Теперь мы должны исследовать, каким образом преобразуется¹ при вращении координатной системы функция $\psi(q, \sigma_z)$, которая до сих пор была определена в частном случае относительно оси z . Подвергнем координатную систему вращению D^{-1} или, что приводит к тем же результатам при неподвижных координатах, подвергнем вращению D пространство «вращающегося электрона»; тогда спиновые функции u_1 и u_2 переходят в спиновые функции Du_1 и Du_2

$$\left. \begin{aligned} Du_1 &= u_1\alpha_{11} + u_2\alpha_{21} \\ Du_2 &= u_1\alpha_{12} + u_2\alpha_{22} \end{aligned} \right\} \quad (22.3)$$

Предположим затем, что в произведении пространственной и спиновой функции $\omega(q)u_\lambda$ оба множителя преобразуются в отдельности, причем u_λ по (22.3), а ω по обычному правилу преобразования пространственных функций

$$\begin{aligned} D(\omega(q)u_\lambda) &= \omega(D^{-1}q)Du_\lambda, \\ Du_\lambda &= \sum u_\lambda\alpha_{\nu\lambda}. \end{aligned} \quad (22.4)$$

Предположим, наконец, что сумма $\omega_1u_1 + \omega_2u_2$ преобразуется снова в сумму $D(\omega_1u_1) + D(\omega_2u_2)$. Приняв

$$D(\omega_1u_1) + D(\omega_2u_2) = \omega'_1u_1 + \omega'_2u_2,$$

получим для новых компонент ω'_1 , ω'_2 :

$$\begin{aligned} \omega'_1(q) &= \alpha_{11}\omega_1(D^{-1}q) + \alpha_{12}\omega_2(D^{-1}q), \\ \omega'_2(q) &= \alpha_{21}\omega_1(D^{-1}q) + \alpha_{22}\omega_2(D^{-1}q). \end{aligned}$$

Коэффициенты α_{ik} зависят только от выбора вращения D . Они определены, собственно говоря, с точностью до постоянного множителя λ , так как умноженная на λ функция ψ представляет то же самое состояние, что и исходная функция. Поэтому мы можем нормировать их так,

¹ Вывод этих формул преобразования с помощью теории групп впервые дали J. v. Neumann и E. Wigner, Z. f. Physik Bd. 47, S. 203 (1927).

чтобы детерминант $\alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{12}\alpha_{21}$ равнялся единице (ср. § 16, петит). При этом они определяются с точностью до множителя ± 1 .

Тождественному преобразованию $D = 1$ должна соответствовать единичная матрица $\alpha_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda\mu}$. Предположим далее, что в области тождественного преобразования коэффициенты $\alpha_{\lambda\mu}$ непрерывно дифференцируемо зависят от параметров вращения D . Тогда произведение двух вращений с точностью до произвольного множителя λ , равного после нормировки ± 1 , должно соответствовать произведению соответственных преобразований. Следовательно, в формуле (22.3) мы имеем (максимум двузначное) представление группы вращений, удовлетворяющее всем условиям, поставленным в § 17. Но по § 17 с точностью до эквивалентности существует только одно такое представление группы вращений с помощью двурядных матриц, а именно двузначное представление $\mathfrak{D}_{1/2}$, при помощи унитарных матриц

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix}$$

с детерминантом, равным единице, заданное в развернутом виде формулой (17.8). Это значит, что при соответственном выборе базисных векторов u_1, u_2 наше представление тождественно с представлением $\mathfrak{D}_{1/2}$.

При помощи этих представлений мы сразу получаем правильное качественное объяснение дублетного расщепления уровней щелочных металлов. А именно, выберем в качестве $\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(h)}$ в (22.2) $2l + 1$ собственных функций $\psi_l^{(m)}$ бессpinовых термов, преобразующихся по \mathfrak{D}_l . Тогда $2l + 1$ произведений (22.2) преобразуются по произведению представлений $\mathfrak{D}_{1/2} \times \mathfrak{D}_l$. Но $\mathfrak{D}_{1/2} \times \mathfrak{D}_l = \mathfrak{D}_{l+1/2} + \mathfrak{D}_{l-1/2}$ (или соответственно $= \mathfrak{D}_{1/2}$ при $l = 0$).

При учете спинового возмущения, которое, естественно, должно быть инвариантно относительно вращения, могут разделиться только термы с $\mathfrak{D}_{l+1/2}$ и $\mathfrak{D}_{l-1/2}$, но никакое другое расщепление невозможна. Терм $\mathfrak{D}_{l+1/2}$ вырожден $(2l + 2)$ -кратно, второй терм $2l$ -кратно. Это вырождение, в согласии с опытом, должно исчезать только при возмущении, не обладающем центральной симметрией. Число $l \pm \frac{1}{2}$, характеризующее представление, обычно обозначают через j и называют *внутренним квантовым числом электрона*.

Для завершения формул преобразования спиновых функций мы должны еще раз указать, как они преобразуются при отражении s

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z.$$

Мы предполагаем, что величины u_1, u_2 при s преобразуются линейно так же, как в (22.3), а именно с помощью матрицы S . Так как отражение s коммутирует со всеми вращениями D , то матрица S также должна коммутировать с представлением $\mathcal{D}_{1/2}$. Но так как последнее неприводимо, то S является кратной единичной матрице

$$S = \lambda E.$$

Значение λ совершенно произвольно, так как умноженная на λ функция ψ представляет то же состояние, что и исходная функция. Для простоты мы выберем $\lambda = 1$; тогда отражению s соответствует тождественное преобразование величин u_1, u_2 .

Для дальнейшего изложения нам понадобятся операторы компонент момента импульса. Употреблявшиеся ранее операторы

$$\hbar L'_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad \text{и т. д.} \quad (22.5)$$

дают нам только момент импульса движения по орбите, но не спина. Чтобы получить выражение для полного момента импульса, вспомним, что по § 6 в бессpinовом случае операторы L_x, L_y, L_z являются l -кратными бесконечно малыми операторами вращения I_x, I_y, I_z . Построим теперь также в случае «вращающегося электрона» для преобразования (22.4) бесконечно малые вращения I_x, I_y, I_z или I_1, I_2, I_3

$$I_\varkappa = \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_\varkappa} D(\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3) \right]_{\alpha=0} \quad (\varkappa = 1, 2, 3)$$

и применим их к произведению $\omega(q)u_\lambda$. Согласно правилу дифференцирования произведения имеем

$$I_\varkappa(\omega(q)u_\lambda) = (I_\varkappa \omega(q))u_\lambda + \omega(q)I_\varkappa u_\lambda,$$

или в других обозначениях

$$I_\varkappa = I'_\varkappa + I''_\varkappa,$$

где I'_\varkappa является оператором бесконечно малого вращения, применяемого только к $\omega(q)$, т. е.

$$-I'_1 = y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}, \quad -I'_2 = z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}, \quad -I'_3 = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x},$$

тогда как I''_{\varkappa} оператор бесконечно малого вращения, действующий только на u_{λ} ; выражение для него получается из (17.8) при $J = \frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} I''_z u_1 &= -\frac{1}{2} i u_1, & I''_y u_1 &= +\frac{1}{2} i u_2, & I''_z u_1 &= -\frac{1}{2} i u_2, \\ I''_x u_2 &= -\frac{1}{2} i u_1, & I''_y u_2 &= -\frac{1}{2} i u_1, & I''_z u_2 &= +\frac{1}{2} i u_2. \end{aligned} \quad (22.6)$$

Воспользуемся теперь для компонент $\hbar M_x, \hbar M_y, \hbar M_z$ момента импульса $\hbar \mathfrak{M}$ оператором I_{\varkappa} , умноженным на $\hbar i$,

$$M_{\varkappa} = i I_{\varkappa} = L_{\varkappa} + S_{\varkappa}; \quad L_{\varkappa} = i I'_{\varkappa}; \quad S_{\varkappa} = i I''_{\varkappa}.$$

Первая часть \mathfrak{L} вектора \mathfrak{M} является моментом импульса движения по орбите; вторая — \mathfrak{S} является спином. Добавление ее оправдывается тем, что все три компоненты M_x, M_y, M_z , очевидно, коммутируют с любым оператором энергии, обладающим центральной симметрией, откуда следует закон сохранения для всех этих компонент. Так как этот закон сохранения лежит в основе всех измерений момента импульса, то этого одного достаточно для оправдания добавки к \mathfrak{M} .

Компоненты M_x, M_y, M_z оператора \mathfrak{M} совпадают с операторами $i I_x, i I_y, i I_z$, употреблявшимися при выводе представления \mathfrak{D}_J и обозначавшимися там через L_x, L_y, L_z . Отсюда следует, что в случае совокупности собственных функций, преобразующейся по \mathfrak{D}_J , оператор $\mathfrak{M}^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ имеет собственное значение $J(J+1)$, а оператор M_z собственное значение $M (= J, J-1, \dots, -J)$. Следовательно, умноженное на \hbar внутреннее квантовое число j дублетных термов, характеризующее преобразование собственных функций, можно рассматривать как «величину момента импульса», как это уже указывалось в векторной схеме предыдущего параграфа. S_{\varkappa} являются линейными операторами в спиновом пространстве, представленном по формуле (22.6) матрицами

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (22.7)$$

Здесь мы второй раз встречаемся с «матрицами Паули» $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ (см. § 20) как с компонентами удвоенного вектора спина \mathfrak{S} .

Выведенные до сих пор формулы имеют место при определенном выборе основных векторов u_1, u_2 , а именно, как это яствует

из (22.7), u_1 и u_2 являются собственными векторами оператора S_z . Следовательно, u_1 и u_2 представляют состояние, в котором момент импульса $\hbar S_z$ принимает определенные значения $\frac{1}{2}\hbar$ и $-\frac{1}{2}\hbar$. Отсюда следует, что, если рассматривать u_1 и u_2 , как функции спиновой координаты σ_z ,

$$\begin{aligned} u_1(1) &= \rho_1 \neq 0, & u_1(-1) &= 0, \\ u_2(1) &= 0 & u_2(-1) &= \rho_2 \neq 0. \end{aligned}$$

Поэтому функция $\psi = \omega_1 u_1 + \omega_2 u_2$ имеет значение

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi(q, +1) = \omega_1(q)\rho_1 \\ \psi_2 &= \psi(q, -1) = \omega_2(q)\rho_2. \end{aligned}$$

$\omega_1\omega_1 + \omega_2\omega_2$ остается инвариантным при любом вращении, но точно так же инвариантно по физическому смыслу ψ , $\bar{\psi}_1\psi_1 + \bar{\psi}_2\psi_2 = |\rho_1|^2\bar{\omega}_1\omega_1 + |\rho_2|^2\bar{\omega}_2\omega_2$. Поэтому $|\rho_1|^2$ должно быть равно¹ $|\rho_2|^2$. Так как они не входят в общий множитель при u_1 и u_2 , то мы можем принять $|\rho_1| = |\rho_2| = 1$. Наконец, так как ψ_1 и ψ_2 , согласно сказанному в начале этого параграфа, определены с точностью до фазовых множителей $e^{i\theta_1}$ и $e^{i\theta_2}$, то мы можем принять $\rho_1 = \rho_2 = 1$ и, следовательно, $\psi_1 = \omega_1$ и $\psi_2 = \omega_2$. Таким образом, проведенное вначале различие между ψ и ω , отпадает. Поэтому далее мы будем писать ψ , вместо ω .

Мы не можем еще установить волновое уравнение для пары функций (ψ_1, ψ_2) так как еще не знаем дополнительного члена, соответствующего спиновому возмущению (дублетному расщеплению), но мы, конечно, можем на основе третьей гипотезы (§ 21) написать дополнительный магнитный член, соответствующий аномальному эффекту Зеемана. Дополнительный член для магнетика, момент которого равен произведению $\frac{2\mu}{\hbar}$ на момент импульса, очевидно, имеет вид

$$2\mu(\mathfrak{H}\mathfrak{S}), \tag{22.8}$$

или для магнитного поля в направлении z

$$\mu\mathfrak{H}_z\sigma_z; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

¹ В противном случае из инвариантности обеих форм $\bar{\omega}_1\omega_1 = \bar{\omega}_2\omega_2$ и $|\rho_1|^2\bar{\omega}_1\omega_1 + |\rho_2|^2\bar{\omega}_2\omega_2$ следует инвариантность отдельных членов $\bar{\omega}_1\omega_1$ и $\bar{\omega}_2\omega_2$, что не имеет места.

² Может показаться странным, что матрица σ_z обозначается точно тем же символом, как и спиновая переменная σ_z в начале этого параграфа. Однако ближайшее рассмотрение показывает, что операция, представленная матрицей σ_z , является умножением функции $\psi(q, \sigma_z)$ на σ_z . Поэтому использование символа σ_z в обоих случаях совершенно не опасно.

Теперь исследование эффекта Зеемана является чисто вычислительной задачей. Мы вернемся к этому вопросу в § 25, где он будет рассмотрен для общего случая многих тел.

§ 23. Инвариантность уравнения Дирака относительно преобразования Лоренца

Мы преднамеренно дали в § 22 обоснование свойств преобразования волновых функций «вращающегося электрона» независимо от какого-либо частного волнового уравнения. Поэтому эти свойства имеют общий характер и применимы также к случаю многих электронов. Для одноэлектронной задачи Дирак¹ нашел уравнение, которое, как и релятивистское уравнение Шредингера, инвариантно относительно преобразования Лоренца, но кроме того, до некоторой степени автоматически дает правильное описание магнитного действия спина (22.8) и электрического спинового возмущения, являющегося причиной дублетного расщепления энергетических уровней в щелочных и водородных атомах.

Как известно, релятивистское уравнение Шредингера имеет вид

$$(c^{-2} d_t^2 - d_x^2 - d_y^2 - d_z^2) \Psi = \mu^2 c^2 \Psi, \quad (23.1)$$

где

$$\begin{aligned} d_x &= p_x + \frac{e}{c} \mathfrak{A}_x \quad (p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}), \text{ и т. д.,} \\ d_t &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi, \end{aligned} \quad (23.2)$$

причем φ обозначает электрический (скалярный) и \mathfrak{A} — магнитный потенциал, т. е.

$$\begin{aligned} \mathfrak{E} &= -\nabla\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}, \\ \mathfrak{H} &= \operatorname{rot} \mathfrak{A} \\ \operatorname{div} \mathfrak{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= 0. \end{aligned}$$

Приняв в (23.1)

$$\Psi = e^{-i\hbar^{-1}(\mu c^2 + E)t} \psi(x, y, z)$$

¹ Dirac, P. A. M., Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 117, (1928); S. 610, Bd. 118, S. 351 (1928). Darwin. C. G., Ebendorf, Bd. 118, S. 654 (1928).

и поделив на $2\mu e^{-i\hbar^{-1}(\mu c^2+E)t}$, получим

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi + \frac{e}{\mu c}(\mathfrak{A}\mathfrak{p})\psi - (E + e\varphi)\psi + \frac{1}{2\mu c^2}(e^2\mathfrak{A}^2 - (E + e\varphi)^2)\psi = 0. \quad (23.3)$$

С точностью до последнего члена, так называемой «релятивистской поправки», это уравнение совпадает с бесспиновым уравнением Шредингера, которым мы до сих пор пользовались. К сожалению, уравнение (23.3) не имеет вида задачи собственных значений, так как E входит в него квадратично. Это обстоятельство связано с тем, что исходное уравнение (23.1) является дифференциальным уравнением второго порядка относительно времени. Это между прочим и заставило Дирака преобразовать уравнение так, чтобы оно свелось к уравнению первого порядка.

Чтобы прийти к уравнению Дирака, заменим сначала функцию Ψ в (23.1) по § 22 парой функций (Ψ_1, Ψ_2) . Затем попробуем в левой части уравнения разложить на два множителя оператор

$$c^{-2}d_t^2 - d_x^2 - d_y^2 - d_z^2.$$

Это достигается (с точностью до малых дополнительных членов, к которым мы еще вернемся) при помощи двухрядных матриц $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ (§ 20). Пользуясь легко проверяемыми соотношениями

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 &= 1, & \sigma_y\sigma_z &= i\sigma_x, & \sigma_z\sigma_y &= -i\sigma_x, \\ \sigma_y^2 &= 1, & \sigma_z\sigma_x &= i\sigma_y, & \sigma_x\sigma_z &= -i\sigma_y, \\ \sigma_z^2 &= 1, & \sigma_x\sigma_y &= i\sigma_z, & \sigma_y\sigma_x &= -i\sigma_z, \end{aligned}$$

имеем

$$\begin{aligned} c^{-2}d_t^2 - d_x^2 - d_y^2 - d_z^2 &= \\ &= (c^{-1}d_t - d_x\sigma_x - d_y\sigma_y - d_z\sigma_z)(c^{-1}d_t + d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z). \end{aligned}$$

Это разложение справедливо, если все операторы d_t, d_x, d_y, d_z коммутируют между собой, что имеет место только в случае постоянных потенциалов \mathfrak{A}, φ . В результате разложения получается волновое уравнение

$$(c^{-1}d_t - d_x\sigma_x - d_y\sigma_y - d_z\sigma_z)(c^{-1}d_t + d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z)\Psi = \mu^2 c^2 \Psi, \quad (23.4)$$

совпадающее с (23.1) только в случае постоянных потенциалов. Предположим, что это разложенное уравнение правильно. В случае непостоянного потенциала операторы d_t , d_x , d_y , d_z не коммутируют между собой, и мы имеем

$$\left. \begin{aligned} d_y d_z - d_z d_y &= \frac{\hbar e}{ic} \left(\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial z} \right) = \frac{\hbar e}{ic} \mathfrak{H}_x, \\ d_z d_x - d_x d_z &= \frac{\hbar e}{ic} \left(\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial x} \right) = \frac{\hbar e}{ic} \mathfrak{H}_y, \\ d_x d_y - d_y d_x &= \frac{\hbar e}{ic} \left(\frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial y} \right) = \frac{\hbar e}{ic} \mathfrak{H}_z, \\ d_t d_x - d_x d_t &= \frac{\hbar e}{i} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = -\frac{\hbar e}{i} \mathfrak{E}_x, \\ d_t d_y - d_y d_t &= \frac{\hbar e}{i} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) = -\frac{\hbar e}{i} \mathfrak{E}_y, \\ d_t d_z - d_z d_t &= \frac{\hbar e}{i} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) = -\frac{\hbar e}{i} \mathfrak{E}_z. \end{aligned} \right\} \quad (23.5)$$

Если в (23.4) производить вычисление с помощью этих перестановочных соотношений, то мы получаем следующие дополнительные члены к левой части волнового уравнения (23.1):

$$\frac{\hbar e}{ic} (\mathfrak{E}_x \sigma_x + \mathfrak{E}_y \sigma_y + \mathfrak{E}_z \sigma_z) \Psi - \frac{\hbar e}{c} (\mathfrak{H}_x \sigma_x + \mathfrak{H}_y \sigma_y + \mathfrak{H}_z \sigma_z) \Psi.$$

Если мы хотим ввести соответствующие члены в (23.3), то должны поделить на -2μ . Введем теперь вектор спина \mathfrak{S} с компонентами $\frac{1}{2}\sigma_x$, $\frac{1}{2}\sigma_y$, $\frac{1}{2}\sigma_z$ (ср. (22.7)); при этом дополнительные члены в (23.3) принимают вид

$$\frac{\hbar e}{i\mu c} (\mathfrak{E} \mathfrak{S}) \psi + \frac{\hbar e}{\mu c} (\mathfrak{H} \mathfrak{S}) \psi. \quad (23.6)$$

Магнитный дополнительный член совпадает с (22.8), что говорит о правильности разложения на множители (23.4). Электрический дополнительный член дает «спиновое возмущение» термов в отсутствии внешнего магнитного поля.

Уравнение (23.4), очевидно, эквивалентно следующей паре уравнений

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{1}{c} d_t + d_x \sigma_x + d_y \sigma_y + d_z \sigma_z \right) \Psi &= -\mu c \dot{\Psi} \\ \left(\frac{1}{c} d_t - d_x \sigma_x - d_y \sigma_y - d_z \sigma_z \right) \dot{\Psi} &= -\mu c \Psi \end{aligned} \right\}, \quad (23.7)$$

где $\dot{\Psi}$ — отличная от Ψ функция¹ с компонентами Ψ^i и Ψ^j .

Релятивистская инвариантность уравнения (23.7) сразу обнаруживается, если ввести обозначения § 20 и положить $\frac{1}{c} d_t = d_0 = -d^0$, $d_x = d_1 = d^1$ и т. д. При этом уравнения принимают вид

$$\begin{aligned} d^k \sigma_k^{\nu \lambda} \Psi_\lambda &= \mu c \Psi^\nu, \\ d^k \sigma_{k \lambda \nu} \Psi^\nu &= \mu c \Psi_\lambda. \end{aligned} \quad (23.8)$$

Инвариантность этой пары уравнений при собственных и несобственных преобразованиях Лоренца была доказана в § 20.

Уже в § 20 было отмечено, что если хотят дополнить представление C_2 собственной группы Лоренца до представления полной группы, то необходимо ввести вторую пару компонент Ψ^ν наряду с Ψ_λ . Иначе выражаясь: введение Ψ^ν необходимо для того, чтобы волновое уравнение было инвариантно не только при собственном преобразовании Лоренца, но и при пространственном отражении. Кроме того, этим введением мы достигаем того, что волновое уравнение (23.8) оказывается линейным относительно $\frac{\partial}{\partial t}$ и принимает форму $\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} + H \right) \Psi = 0$, где H — линейный самосопряженный оператор. Соответственно этому стационарные состояния также определяются уравнением, имеющим вид уравнения линейной самосопряженной задачи собственных значений $H_\psi = E_\psi$, собственные значения которого поэтому, наверное, вещественны. Все эти аргументы говорят в пользу правильности волнового уравнения Дирака так же, как и вывод тонкой структуры водорода в § 24.

Еще непреодоленная трудность заключается в том, что уравнение Дирака (так же, как и релятивистское уравнение Шредингера), кроме положительных значений энергии, обладает и отрицательными порядка $-mc^2$, не имеющими никакого физического смысла. Эта трудность,

¹Функция $\dot{\Psi}$ удовлетворяет дифференциальному уравнению второго порядка, получающемуся из (23.4) при перестановке обоих множителей в левой части. Эта перестановка соответствует изменению знака первого члена в (23.6).

кроме того, усиливается тем, что релятивистская функция Ψ имеет четыре вместо двух компонент. Это означает, что электрон, кроме степени свободы спина, должен обладать и другими, еще не наблюдавшимися, степенями свободы¹.

Во многих исследованиях целесообразно вместо четырех компонент Ψ_λ , Ψ^μ вводить четыре другие компоненты Ψ_λ^s , Ψ_λ^a при помощи

$$\Psi_\lambda^s = \Psi_\lambda + \dot{\Psi}^\lambda, \quad \Psi_\lambda^a = \Psi_\lambda - \dot{\Psi}^\lambda. \quad (\lambda = 1, 2)$$

Точно так же, как Ψ_λ , Ψ^λ соответствуют разложению четырехмерного векторного пространства, связанного с собственной группой Лоренца, на неприводимые подпространства, Ψ_λ^s , Ψ_λ^a соответствуют разложению на неприводимые подпространства, связанные с группой вращений и отражений. Именно при вращении Ψ_λ^s и Ψ_λ^a преобразуются так же, как Ψ_λ и Ψ^λ , тогда как при отражении s

$$s\Psi_\lambda^s = \Psi_\lambda^s; \quad s\Psi_\lambda^a = -\Psi_\lambda^a.$$

Из формулы (23.7) сложением и вычитанием после умножения на s получаем

$$\left. \begin{aligned} (d_t + \mu c^2)\Psi^s + c(d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z)\Psi^a &= 0, \\ (d_t - \mu c^2)\Psi^a + c(d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z)\Psi^s &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Это — уравнения, первоначально установленные Дираком. Для стационарных состояний принимаем

$$\Psi_\lambda^{s,a} = e^{-i\hbar^{-1}Et}\psi_\lambda^{s,a}, \quad (\lambda = 1, 2)$$

где $\Psi_\lambda^{s,a}$ удовлетворяют дифференциальным уравнениям

$$\left. \begin{aligned} (E + e\varphi - \mu c^2)\psi^s &= c(d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z)\psi^a, \\ (E + e\varphi + \mu c^2)\psi^a &= c(d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z)\psi^s. \end{aligned} \right\} \quad (23.9)$$

Если нас интересуют состояния с положительной энергией, для которых E лежит вблизи μc^2 , то множитель $E + e\varphi + \mu c^2$ очень велик по сравнению с $E + e\varphi - \mu c^2$, так что ψ^a должно быть очень мало по сравнению с ψ^s . Поэтому можно отождествить ψ^s с компонентами функции ψ

¹ См. об этом: E. Schrödinger, Berl. Ber. 1931 и V. Fock, Z. f. Physik, Bd. 68, S. 522–534 (1931).

В настоящее время это затруднение блестяще преодолено (см. дополнение 4). (Прим. ред.).

нерелятивистской теории (Паули), тогда как ψ^a до некоторой степени представляют релятивистское возмущение. Дифференциальное уравнение второго порядка для ψ^s , если принять $E = \mu c^2 + E'$, имеет вид

$$\left. \begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi^s + \left\{ -E' - e\varphi - \frac{1}{2\mu c^2} (E' + e\varphi)^2 + \frac{e}{\mu c} (\mathfrak{A}\mathfrak{p}) + \right. \\ & \left. + \frac{e^2}{2\mu c^2} \mathfrak{A}^2 + 2\varkappa(\mathfrak{H} \cdot \mathfrak{S}) \right\} \psi^s - 2\varkappa i(\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{S}) \psi^a = 0 \end{aligned} \right\} \quad (23.10)$$

с

$$\psi^a = (E + e\varphi + \mu c^2)^{-1} c(d_x \sigma_x + d_y \sigma_y + d_z \sigma_z) \psi^s.$$

До сих пор не удалось найти удовлетворительного релятивистского волнового уравнения более, чем для одного электрона. Это объясняется тем, что вследствие инвариантности относительно преобразования Лоренца, кроме $3f$ координат f электронов, необходимо ввести в волновое уравнение еще f различных времен; поэтому уравнение не будет обладать желаемой формой

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi + H\Psi = 0.$$

Решение этих затруднений, возможно, будет дано последовательной квантовой механикой волнового поля¹.

§ 24. Электрон в центральном поле по Дираку

По формуле (23.9) дифференциальное уравнение для волновой функции Дирака в электростатическом силовом поле с потенциалом $\varphi(r)$ имеет вид

$$\left. \begin{aligned} (E + e\varphi - \mu c^2)\psi^s &= c(\mathfrak{p}\sigma)\psi^a, \\ (E + e\varphi + \mu c^2)\psi^a &= c(\mathfrak{p}\sigma)\psi^s \end{aligned} \right\} \quad (24.1)$$

с

$$(\mathfrak{p}\sigma) = p_x \sigma_x + p_y \sigma_y + p_z \sigma_z; \quad p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \text{ и т. д.}$$

Мы ставим себе задачей найти совокупность решений ψ (с четырьмя компонентами $\psi_1^s, \psi_2^s, \psi_1^a, \psi_2^a$), преобразующихся по неприводимому

¹См.: W. Heisenberg und W. Pauli, Z. f. Physik, Bd. 56, S. 1 (1929) Bd. 59, S. 168 (1930).

представлению D_j группы вращений и, кроме того, соответствующих определенному характеру отражения w . Введем в спиновом пространстве четыре базисных вектора $u_1^s, u_2^s, u_1^a, u_2^a$ и разложим функцию

$$\psi = \psi_1^s u_1^s + \psi_2^s u_2^s + \psi_1^a u_1^a + \psi_2^a u_2^a$$

по шаровым функциям $Y_l^{(n)}(\theta, \varphi)$. Это дает

$$\psi = \sum f_{ln\lambda}(r) Y_l^{(n)} u_\lambda^s + \sum g_{ln\lambda}(r) Y_l^{(n)} u_\lambda^a = \sum P_l + \sum Q_l. \quad (24.2)$$

Отдельные многочлены P_l и Q_l преобразуются при вращении так же, как и ψ , т. е. по D_j . Но они являются линейными комбинациями функций $Y_l^{(n)} u_\lambda^s$ или $Y_l^{(n)} u_\lambda^a$, преобразующихся по $\mathfrak{D}_l \times \mathfrak{D}_{1/2} = \mathfrak{D}_{l+1/2} + \mathfrak{D}_{l-1/2}$. Следовательно, j должно быть равно $l \pm 1/2$, т. е. j полуцелое число и вместо l рассматриваются только оба значения $j \pm 1/2$, из которых, естественно, одно четное и одно нечетное. Мы будем обозначать эти два значения через l' и l'' , так что $(-1)^{l'} = w$ и $(-1)^{l''} = -w$, чего, понятно, всегда можно достичь.

В (24.2) члены P_l относятся к характеру отражения $(-1)^l$, тогда как члены Q_l к характеру отражения $(-1)^{l+1}$. Следовательно, если ψ должно относиться к характеру отражения $w = (-1)^{l'}$, то в (24.2) из двух возможных членов P_l входит только $P_{l'}$ и точно так же из обоих Q_l только $Q_{l''}$. Следовательно, $\psi = P_{l'} + Q_{l''}$ или

$$\left. \begin{aligned} \psi^s &= P_{l'} = \sum f_{l'n\lambda}(r) Y_{l'}^{(n)} u_\lambda^s, \\ \psi^a &= Q_{l''} = \sum f_{l''n\lambda}(r) Y_{l''}^{(n)} u_\lambda^a. \end{aligned} \right\}$$

По § 18 линейные комбинации $Y_l^{(n)} u_\lambda$, преобразующиеся по $\mathfrak{D}_{l+1/2}$ или $\mathfrak{D}_{l-1/2}$, равны¹

$$\left. \begin{aligned} W_{l,l+1/2}^{(m)} &= \sqrt{l+m+1/2} Y_l^{(m-1/2)} u_1 + \\ &\quad + \sqrt{l-m+1/2} Y_l^{(m+1/2)} u_2, \\ W_{l,l-1/2}^{(m)} &= -\sqrt{l-m+1/2} Y_l^{(m-1/2)} u_1 + \\ &\quad + \sqrt{l+m+1/2} Y_l^{(m+1/2)} u_2. \end{aligned} \right\} \quad (24.3)$$

¹ Независимо от § 18 легко убедиться в правильности этих соотношений, применив к обеим частям (24.3) операторы M_p, M_q, M_z § 22.

Отсюда следует

$$\left. \begin{aligned} \psi^s &= P_{l'}^{(m)} = f(r)W_{l',j}^{(m)}, \\ \psi^a &= Q_{l''}^{(m)} = g(r)W_{l'',j}^{(m)}. \end{aligned} \right\} \quad (24.4)$$

Этим задача сводится к определению двух функций $f(r)$ и $g(r)$. Подставляя (22.4) в (22.1), получаем дифференциальные уравнения для этих функций

$$\begin{aligned} (E + e\varphi - \mu c^2)f(r)W_{l',j}^{(m)} &= c(\mathfrak{p}\sigma)g(r)W_{l'',j}^{(m)}, \\ (E + e\varphi + \mu c^2)g(r)W_{l'',j}^{(m)} &= c(\mathfrak{p}\sigma)f(r)W_{l',j}^{(m)}. \end{aligned} \quad (24.5)$$

По правилу дифференцирования произведения получаем

$$(\mathfrak{p} \cdot \sigma)f(r)W_{l,j}^{(m)} = f(r)(\mathfrak{p}\sigma)W_{l,j}^{(m)} + f'(r)\frac{\hbar}{i}\varepsilon W_{l,j}^{(m)},$$

где принято

$$\varepsilon = \frac{x}{r}\sigma_x + \frac{y}{r}\sigma_y + \frac{z}{r}\sigma_z.$$

Так как выражения $(\mathfrak{p}\sigma)W_{l',j}^{(m)}$ и $\varepsilon W_{l',j}^{(m)}$ при вращении опять преобразуются по \mathfrak{D}_j , но как функции места относятся к противоположным характерам отражения $-w$, то они могут быть только численными кратными от $\hbar r^{-1}W_{l'',j}^{(m)}$ или, соответственно, $W_{l'',j}^{(m)}$; то же самое имеет место при перестановке l' и l'' . Вычисление не представляет трудности (например, из развернутого выражения (24.3) и формул для шаровых функций) и (при соответствующем выборе множителей пропорциональности при $W_{l,j}$) дает

$$\begin{aligned} \varepsilon W_{j \pm \frac{1}{2},j}^{(m)} &= W_{j \mp \frac{1}{2},j}^{(m)}, \\ (\mathfrak{p}\sigma)W_{j+\frac{1}{2},j}^{(m)} &= -\left(j + \frac{3}{2}\right)\frac{\hbar i}{r}W_{j-\frac{1}{2},j}^{(m)}, \\ (\mathfrak{p}\sigma)W_{j-\frac{1}{2},j}^{(m)} &= \left(j - \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar i}{r}W_{j+\frac{1}{2},j}^{(m)}. \end{aligned}$$

Последние две формулы можно представить в более удобном виде, если

ввести вместо квантовых чисел w, j новое целое число k , определяемое соотношениями

$$k = j + \frac{1}{2} = l' + 1 \quad \text{для } l' = j - \frac{1}{2},$$

$$k = -\left(j + \frac{1}{2}\right) = -l' \quad \text{для } l' = j + \frac{1}{2}.$$

При этом получаем

$$(\mathbf{p}\sigma)W_{l'j} = (k - 1)\frac{\hbar i}{r}W_{l''j} = (1 - k)\frac{\hbar}{ir}W_{l''j},$$

$$(\mathbf{p}\sigma)W_{l''j} = -(k - 1)\frac{\hbar i}{r}W_{l'j} = (1 + k)\frac{\hbar}{ir}W_{l'j},$$

а подставляя в (24.5),

$$(E + e\varphi - \mu c^2)f = \frac{\hbar c}{i}\left(\frac{1 - k}{r}g + g'\right),$$

$$(E + e\varphi + \mu c^2)g = \frac{\hbar c}{i}\left(\frac{1 + k}{r}f + f'\right).$$

Интересующихся определением пары функций f, g и собственных значений E я отсылаю к учебной литературе. Вычисление дает в согласии с опытом тонкую структуру водорода, термы He^+ , а также дублетное расщепление термов наиболее легких щелочных металлов. Благодаря тому, что $\psi^s = P_{l'}, l'$ является обычным азимутальным квантовым числом l , значение которого $k - 1$ для $k > 0$ и $-k$ для $k \leq 0$. В случае чисто кулоновского поля (H , He^+) для каждого главного квантового числа n термы с равным $j = |k| - \frac{1}{2}$ и различными $l = j \pm \frac{1}{2}$, совпадают (см. рис. 3).

Рассмотренную в этом параграфе задачу можно решать по методу возмущений, исходя из дифференциального уравнения (23.10) и рассматривая в нем члены с $(E' + e\varphi)^2$ и $(\mathbf{E} \cdot \mathbf{S})$ как возмущающие члены. Этот способ особенно полезен в случае некулоновского поля. Член $(E' + e\varphi)^2$ дает только смещение термов, не зависящее от ориентации спина, второй член

$$-2\kappa i(\mathbf{E} \cdot \mathbf{S})\psi^a = -\kappa i(\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\sigma})(E' + e\varphi + 2\mu c^2)^{-1}c(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma})\psi^s$$

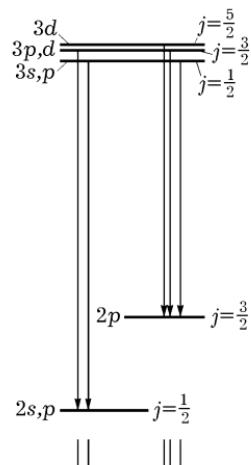


Рис. 3. Тонкая структура линии α .

является причиной дублетного расщепления. Если пренебречь $E' + e\varphi$ по сравнению с $2\mu c^2$, то получаем

$$-\frac{\kappa i}{2\mu c}(\mathfrak{E} \cdot \sigma)(\mathfrak{p} \cdot \sigma)\psi^s = -\frac{\kappa i}{2\mu c}\{(\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{p}) + i([\mathfrak{E}\mathfrak{p}] \cdot \sigma)\}\psi^s.$$

Для расщепления важен только второй член в скобках. Так как

$$\mathfrak{E} = -\frac{\mathfrak{r}}{r} \frac{d\varphi}{dr} \quad \text{и} \quad [\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{p}] = \mathfrak{L},$$

то расщепляющий член запишется

$$-\frac{\kappa}{2\mu cr} \frac{\partial\varphi}{\partial r} (\mathfrak{L} \cdot \sigma)\psi^s = -\frac{\kappa}{\mu cr} \frac{\partial\varphi}{\partial r} (\mathfrak{L} \cdot \mathfrak{S})\psi^s. \quad (24.6)$$

Теперь имеем

$$2(\mathfrak{L}\mathfrak{S}) = (\mathfrak{L} + \mathfrak{S})^2 - \mathfrak{L}^2 - \mathfrak{S}^2 = \mathfrak{M}^2 - \mathfrak{L}^2 - \mathfrak{S}^2,$$

$$2(\mathfrak{L} \cdot \mathfrak{S})\psi^s = \left\{ j(j+1) - l(l+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right\} \psi^s = (k-1)\psi^s,$$

с $k = l+1$ или $-l$, как и выше. Непосредственно отсюда можно вычислить расщепление.

Формула (24.6) дает также выражение, применимое для взаимодействия орбитальных моментов импульса и их спинов в задаче многих электронов, если поле, в котором движется электрон, не слишком отклоняется от центрального поля.

§ 25. Задача многих электронов. Мультиплетная структура. Эффект Зеемана

Вернемся к нерелятивистской теории. Состояние системы, состоящей из f электронов, изображается функцией

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_f, \sigma_1, \dots, \sigma_f),$$

где q_h — пространственные координаты, σ_h — спиновые координаты h -того электрона, определенные по отношению к оси z . Если мы введем в спиновом пространстве первого электрона базисные векторы u_1, u_2 ,

как в § 22, точно так же для второго электрона v_1, v_2 и т. д., то нашу функцию можно записать в виде

$$\psi(q_1, \dots, q_f, \sigma_1, \dots, \sigma_f) = \sum_{\lambda, \dots, \nu} \psi_{\lambda\mu\dots\nu}(q) u_\lambda v_\mu \dots w_\nu. \quad (25.1)$$

Вместо одной функции $\psi(q, \sigma)$ можно также положить в основу систему функций $\psi_{\lambda\mu\dots\nu}$ от одного q .

При пространственных вращениях функции (25.1) преобразуются так, что каждая пара основных векторов, например u_1, u_2 , преобразуется по представлению $\mathfrak{D}_{\frac{1}{2}}$ группы вращений, тогда как $\psi_{\lambda\mu\dots\nu}$ преобразуются как обычные функции координат. Следовательно, произведения $u_\lambda v_\mu \dots w_\nu$ преобразуются по представлению $\mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \dots \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}}$. При отражении s , u_λ, v_μ остаются инвариантными. Если мы имеем систему собственных функций

$$\psi^{(1)}(q), \dots, \psi^{(k)}(q)$$

бессиннового уравнения Шредингера, принадлежащих собственному значению E , то $k \cdot 2^f$ произведений

$$\psi^{(\alpha)} u_\lambda v^\mu \dots w_\nu \quad (25.2)$$

удовлетворяют уравнению Шредингера с пренебрежением возмущающими спиновыми членами. Чтобы убедиться, что эти $(k \cdot 2^f)$ -кратные термы расщепляются при учете спина, исследуем сначала, как они преобразуются при вращении. $\psi^{(\alpha)}$ могут преобразовываться по \mathfrak{D}_L (S -, P -, D - и т. д. термы см. § 17). Поэтому произведения (25.2) преобразуются по представлению

$$\mathfrak{D}_L \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \dots \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}}. \quad (25.3)$$

Разложив это представление на неприводимые, получаем неприводимые подпространства, которые при последующем спиновом возмущении могут разделяться.

Разложение представления (25.3) целесообразно начинать с произведений множителей

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} &= \mathfrak{D}_0 + \mathfrak{D}_1, \\ \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} &= \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} + \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} + \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \\ &\quad \dots \end{aligned}$$

и потом полученный таким образом каждый отдельный терм \mathfrak{D}_S умножить на \mathfrak{D}_L , согласно уравнению

$$\mathfrak{D}_L \times \mathfrak{D}_S = \sum \mathfrak{D}_J \quad (J = L + S, \dots, |L - S|). \quad (25.4)$$

Поэтому в векторной схеме сначала складывают между собой спины $\frac{1}{2}\hbar$ отдельных электронов в равнодействующий спин $\hbar S$, который складывается затем с общим орбитальным моментом $\hbar L$ в равнодействующую $\hbar J^1$, компонента которой в направлении z может принимать значения $\hbar M$ ($M = J, J-1, \dots, -J$). L называют *азимутальным квантовым числом*, S — *спиновым числом*, J — *внутренним числом*, M — *магнитным числом*. Числа S, J — целые для четного числа электронов, в противном случае полуцелые.

Различные термы \mathfrak{D}_J , получающиеся из произведения (25.4) при разложении на неприводимые представления с учетом спинового возмущения, соединяются в *мультиплеты*. Если термы с наибольшими J расположены наиболее высоко, то мультиплет называется *нормальным*, в противном случае *обращенным*².

Если $L \geq S$, то по (25.4) число термов в мультиплете (*мультиплетность*) равно $2S+1$. Но если $L < S$, то мультиплетность «проявляется не полностью», имеется только $2L+1$ термов, в частности, в случае $L=0$ (S -терм) только один терм (синглет). Все же в случае $S = \frac{1}{2}$ всегда

¹Этот вид связи практически предпочтителен в том случае, когда мультиплетное расщепление мало по сравнению с расщеплением термов вследствие взаимодействия электронов, описанного в § 18, п. 2, т. е. когда имеет место случай Рессель–Сандерсовской *связи*. Если имеют место другие виды связи, например, так называемая (i, j) -связь, при которой взаимодействие между спином и движением по орбите отдельного электрона преобладает над всеми другими взаимодействиями, то сначала орбитальные импульсы $\hbar l$ отдельных электронов складываются с их спинами $\frac{1}{2}\hbar$ по схеме

$$\mathfrak{D}_l \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} = \mathfrak{D}_{l+\frac{1}{2}} + \mathfrak{D}_{l-\frac{1}{2}},$$

после чего представления отдельных электронов \mathfrak{D}_j перемножаются между собой. Понятно, что в результате получаются те же значения J , что и при Рессель–Сандерсовской связи, но иначе расположенные.

²В следующей главе будет показано, что из различных теоретически возможных значений S , получающихся при умножении $\mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \dots$, в действительности обнаруживается только одно, связанное, однако, с полным мультиплетом (25.4), характеризуемым совокупностью всех теоретически возможных значений J . В случае двух электронов (например, гелия) теоретически ожидаемое существование синглета ($\mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} = \mathfrak{D}_0 + \mathfrak{D}_1$) в непосредственной близости к триплету в действительности не имеет места.

говорят о дублетном терме, для $S = 1$ о триплетном и т. д. Поэтому различают

$$\left. \begin{array}{l} \text{Синглетные термы } {}^1S, {}^1P, {}^1D, \dots (S=0), \\ \text{Дублетные термы } {}^2S, {}^2P, {}^2D, \dots \left(S=\frac{1}{2}\right), \\ \text{Триплетные термы } {}^3S, {}^3P, {}^3D, \dots (S=1), \\ \text{и т. д. Символ } {}^2P \text{ читается: «дублет } P\text». \end{array} \right\} \quad (25.5)$$

Эта терминология основывается на правиле отбора для S , которое мы вскоре выведем. Компоненты одного и того же мультиплета различаются написанным справа внизу индексом J . Например, терм 3P состоит из компонент ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$.

Нетрудно определить поведение собственных функций (25.2) при отражении s от начала координат, так как u_λ и т. д. при этом остаются инвариантными; если $\psi^{(\alpha)}$ относится к характеру отражения

$$w = (-1)^{l_1 + \dots + l_f},$$

то произведение (25.4) также относится к этому характеру и поэтому не меняется при введении спинового возмущения. Имеются следующие точные правила отбора.

$$\left. \begin{array}{l} J \rightarrow J - 1, J, J + 1 \quad (\text{кроме } 0 \rightarrow 0) \\ M \rightarrow M - 1, M, M + 1 \\ w \rightarrow -w \end{array} \right\} \quad (25.6)$$

с теми же дополнениями, относительно интенсивности и поляризации испускаемого света, которые мы установили в § 19. Для доказательства нужно только в § 19 повсюду заменить L на J ; доказательство основывается исключительно на свойствах представления \mathcal{D}_L .

Правило отбора для J показывает, какие переходы возможны между термами различных мультиплетностей. Интенсивности испускаемых при этом спектральных линий, как легко убедиться, приближенно пропорциональны $(2J+1)(2J'+1)$, т. е. произведению степеней вырождения исходного и конечного уровней. На рис. 4 показаны разрешенные комбинации внутри некоторых дублетных термов, а также положение и интенсивность линий.

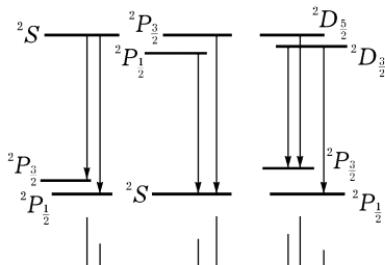


Рис. 4. Нормальные дублеты.

Правило отбора для w является ни чем иным, как правилом Лапорта (см. § 19). Правило отбора для M вступает в силу при аксиально-симметричном возмущении, уничтожающем $(2J + 1)$ -кратное вырождение вращения (эффект Зеемана или Штарка). Отношение интенсивностей при небольшом расщеплении линий, вызванном возмущением такого вида, можно получить из уравнения (19.9).

Кроме того, пока мультиплетное расщепление (действие спина) мало, следовательно, в особенности для легких элементов, имеет место правило отбора

$$\begin{aligned} L &\rightarrow L - 1, \quad L, \quad L + 1 \quad (\text{кроме } 0 \rightarrow 0) \\ S &\rightarrow S. \end{aligned} \tag{25.7}$$

В самом деле, если приближенные собственные функции (25.2), помноженные на x , y или z , разложить по тем же самым функциям, то произведения $u_\lambda v_\mu \dots$ остаются неизменными, а функции $x\psi^{(\alpha)}$ и т. д. разлагаются по $\psi^{(\beta)}$; поэтому в разложение входят те же члены $\psi^{(\beta)}$, что и в случае отсутствия спинового возмущения, и поэтому они должны удовлетворять старым правилам для L , тогда как спиновые функции $u_\lambda v_\mu \dots$, а также их линейные комбинации, относящиеся к представлению \mathfrak{D}_S , остаются при разложении неизмененными.

При действии спинового возмущения (в особенности для тяжелых элементов) могут появляться линии, запрещенные правилом (25.7). Так, например, у тяжелых элементов очень распространены комбинации между триплетными и синглетными термами.

Правило $S \rightarrow S$ означает, что весь спектр элемента распадается на различные системы линий, к которым относятся системы термов с одинаковыми значениями S . По схеме (25.5) эти системы термов называются синглетными, дублетными, ... системами. Между различными системами, как уже отмечалось, сообразно обстоятельствам, возможны интеркомбинации.

ПРИМЕР. Для наиболее легких атомов с двумя оптическими электронами (He , Be , Mg) синглетная и триплетная системы разделены и не комбинируют между собой (см. рис. 6), S -термы в обеих системах синглетны, кроме терма 3S (произносится: «триплет S »), который принадлежит к термам триплетной системы. Величину мультиплетного расщепления можно высчитать с помощью допустимых предположений об энергии взаимодействия спинового и орбитального движения¹.

¹ См.: W. Heisenberg, Z. f. Physik, Bd. 39, S. 499 (1926), а также S. Goudsmit, Phys. Rev., Bd. 31, S. 946 (1928).

1. Аномальный эффект Зеемана

Возмущающий член волнового уравнения, линейный относительно напряженности магнитного поля, для однородного поля \mathfrak{H}_z , параллельного оси z , по § 22 имеет вид

$$\mu\mathfrak{H} \cdot (\mathfrak{L} + 2\mathfrak{S}) = \mu\mathfrak{H} \cdot (\mathfrak{M} + \mathfrak{S}) = \mu\mathfrak{H}_z(M_z + S_z).$$

Предположим сначала, что возмущение мало по сравнению с мультиплетным расщеплением (слабое магнитное поле). Тогда по теории возмущений для совокупности \mathfrak{R}_{2J+1} собственных функций, относящихся к какой-либо линии (терму) мультиплета, надо образовать выражение $(M_z + S_z)\psi_J^{(M)}$, разложить его по $\psi_{J'}^{(M')}$ и отыскать в разложении члены $\psi_J^{(M')}$, относящиеся к *той же* совокупности \mathfrak{R}_{2J+1} . Ввиду того, что $M_z\psi_J^{(M)} = M\psi_J^{(M)}$, нам остается лишь вычислить $S_z\psi_J^{(M)}$. Если мы присоединим сюда еще $S_x\psi_J^{(M)}$ и $S_y\psi_J^{(M)}$, то получим $3(2J+1)$ функций, преобразующихся по $\mathfrak{D}_1 \times \mathfrak{D}_J$, которые мы должны разложить по $\psi_{J'}^{(M')}$. Согласно § 19, при таком разложении все коэффициенты, относящиеся к пространству \mathfrak{R}_{2J+1} , однозначно определяются с помощью теории групп с точностью до общего множителя. Обозначая S'_x, S'_y, S'_z операторы, получающиеся из S_x, S_y, S_z , если в разложении отбросить все члены, не относящиеся к пространству \mathfrak{R}_{2J+1} , и обозначая операторы через M'_x, M'_y, M'_z , построенные аналогичным образом, S'_x, S'_y, S'_z должны совпадать с M'_x, M'_y, M'_z с точностью до множителя β .

$$S'_x = \beta M'_x, \quad S'_y = \beta M'_y, \quad S'_z = \beta M'_z.$$

Отсюда следует

$$(M'_z + S'_z)\psi_J^{(M)} = (1 + \beta)M'_z\psi_J^{(M)} = (1 + \beta)M\psi_J^{(M)},$$

где $\psi_J^{(M)}$ являются в первом приближении собственными функциями возмущенной задачи и $(1 + \beta)M\mu\mathfrak{H}_z$ магнитное расщепление.

Для определения множителя расщепления $g = 1 + \beta$ мы воспользуемся следующим искусственным приемом. Образуем скалярное произведение

$$(\mathfrak{S}'\mathfrak{M}') = (\mathfrak{M}'\mathfrak{S}') = \beta\mathfrak{M}'^2 = \beta J(J+1).$$

Кроме того, мы имеем

$$\mathfrak{L}^2 = (\mathfrak{M} - \mathfrak{S})^2 = \mathfrak{M}^2 - \mathfrak{M}\mathfrak{S} - \mathfrak{S}\mathfrak{M} + \mathfrak{S}^2.$$

Ограничиваюсь в последнем уравнении слева и справа той частью оператора, которая относится к пространству \mathfrak{H}_{2J+1} , и замечая, что все линии мультиплета приближенно относятся к собственному значению $L(L + 1)$ оператора \mathfrak{L}^2 и к собственному значению $S(S + 1)$ оператора \mathfrak{S}^2 , получаем (при малом мультиплетном расщеплении)

$$L(L + 1) = J(J + 1) - 2\beta J(J + 1) + S(S + 1),$$

отсюда вычисляем β и

$$g = 1 + \beta = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L - 1)}{2J(J + 1)}.$$

Эта формула находится в согласии с опытом [см. эмпирические уравнения Ланде (21.1) для $S = \frac{1}{2}$]. Совместно с правилами отбора $M \rightarrow M + 1, M, M - 1$ и правилами интенсивности она определяет типичное расщепление Зеемана, возникающее при каждом из квантовых скачков $L \rightarrow L', S \rightarrow S', J \rightarrow J'$. На рис. 5 представлены два примера этого расщепления. Линии, поляризованные параллельно магнитному полю, направлены на рисунке вверх, остальные — вниз. Для сравнения обоих случаев нормальный эффект Зеемана изображен в равном масштабе.

Если магнитное расщепление величины того же порядка, что и мультиплетное расщепление (сильное магнитное поле), то оба возмущения надо рассматривать одновременно. На линейную совокупность $(2L + 1)(2S + 1)$ собственных функций

$$\psi_L^{(m)} w_S^{(m')}$$

действует магнитное возмущение W

$$W \psi_L^{(m)} w_S^{(m')} = \varkappa \mathfrak{H}_z (L_z + 2S_z) \psi_L^{(m)} w_S^{(m')} = \varkappa \mathfrak{H}_z (m + 2m') \psi_L^{(m)} \psi_S^{(m')}$$

и центрально-симметричное спиновое возмущение V , собственными функциями которого являются линейные комбинации

$$\psi_J^{(M)} = \sum_m c_{mm'}^J \psi_L^{(m)} w_S^{(m')} \quad (m + m' = M)$$

(см. (18.3)) и собственные значения которого можно более или менее эмпирически определить из положения мультиплетных термов

$$V\psi_J^{(M)} = \varepsilon_J \psi_J^{(M)}.$$

Поэтому нам известна матрица для V , отнесенная к базису $\psi_J^{(M)}$. Для того чтобы вычислить общее возмущение $V+W$, надо сначала отнести V к старому базису $\psi_L^{(m)} w_S^{(m')}$. Обозначим через Q матрицу $c_{mm'}^J = c_{mm'}^{JM}$ (с J и M как индексами столбцов, m и m' как индексами строк) и диагональную матрицу ε_J через R , тогда матрица для V , отнесенная к старому базису, имеет вид

$$QRQ^{-1}.$$

Поэтому, если W — диагональная матрица для $\mu\mathfrak{H}_z(m+2m')$, то вековое уравнение напишется в виде

$$|W + QRQ^{-1} - \zeta E| = 0, \quad (25.8)$$

или, если умножить на детерминант $|Q|$,

$$|WQ + QR - \zeta Q| = 0. \quad (25.9)$$

Решение этого уравнения облегчается тем, что все рассматриваемые матрицы распадаются на составные части, соответствующие отдельным значениям $M = m + m'$. Каждому M соответствуют определенные возможные значения J как индекса столбца и столько же пар значений m, m' как индексов строк. Частичный детерминант, относящийся к определенному значению, имеет по (25.9) вид

$$|\mu\mathfrak{H}_z(m+2m')c_{mm'}^J + c_{mm'}^J(\varepsilon - \zeta)| = 0. \quad (25.10)$$

Числа $c_{mm'}^J$ берутся из (18.2). В случае дублетов все уравнения (25.10) линейны или квадратичны и поэтому легко решаются¹.

Разложив точно так же уравнение (25.8) на частичные уравнения, относящиеся к различным значениям M , и заметив, что сумма корней

¹Heisenberg, W., и P. Jordan, Anwendung der Quantenmechanik auf das Problem der anomalen Zeeman-Effekte, Z. f. Physik, Bd. 37 (1926), S. 263.

Darwin K., Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 118 (1928), S. 264.

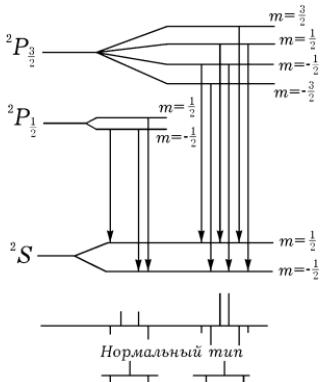


Рис. 5. Типы расщепления при эффекте Зеемана.

равна следу матрицы $W + QRQ^{-1}$, легко находим следующее правило суммы. Сумма расщеплений $(\zeta - \varepsilon_J)$ для каждого значения является линейной функцией от напряженности поля \mathfrak{H}_z вида

$$\chi \mathfrak{H}_z \sum_{m+m'=M} (m + 2m').$$

Коэффициенты при $\chi \mathfrak{H}_z$ должны, понятно, совпадать с ранее найденным для слабого поля значением $M \sum g(J)$.

В случае очень сильного поля, когда магнитное расщепление велико по сравнению с мультиплетным расщеплением ε_z , можно в первом приближении совершенно пренебречь ε_J и пользоваться в качестве собственных функций $\psi_L^{(m)} \psi_S^{(m')}$ и в качестве собственных значений $m + 2m'$. Для этого случая имеют место правила отбора

$$\begin{aligned} m &\rightarrow m+1, \ m, \ m-1, \\ m' &\rightarrow m', \end{aligned}$$

причем мы получаем нормальный эффект Зеемана. При очень сильных полях аномальный эффект Зеемана превращается в нормальный (эффект Пашена–Бака). Спиновое возмущение, понятно, вызывает дополнительное расщепление термов.