
Дополнения

1. Теория атома водорода по Фоку (к § 4)

Как указывалось в § 4, энергетические уровни атома водорода вырождены. $2l + 1$ -кратное вырождение относительно магнитных квантовых чисел m связано с тем, что собственные функции атома водорода преобразуются по представлениям группы вращений. Но, кроме того, существует «случайное» вырождение относительно квантовых чисел l , которое до последнего времени не было исследовано.

Недавно Фок¹ чрезвычайно изящно показал, что это вырождение связано с четырехмерной группой вращения.

Как известно, уравнение Шредингера в пространстве импульсов имеет форму

$$\frac{1}{2m} p^2 \psi(\mathbf{p}) - \frac{Ze^2}{2\pi^2 \hbar} \int \frac{\psi(\mathbf{p})(dp')}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^2} = E\psi(\mathbf{p}), \quad (1.1)$$

где

$$(dp') = dp'_x dp'_y dp'_z. \quad (1.2)$$

Это уравнение можно преобразовать, вводя прямоугольные координаты на поверхности четырехмерного шара в пространстве Евклида

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{2p_0 p_x}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \sin \vartheta \cos \varphi \\ \eta &= \frac{2p_0 p_y}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \sin \vartheta \sin \varphi \\ \zeta &= \frac{2p_0 p_z}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \cos \alpha \\ \chi &= \frac{p_0^2 - p_z^2}{p_0^2 + p_z^2}. \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

¹V. Fock, Zur Theorie des Wasserstoffatoms, Z. f. Phys., 98, 145 (1935).

Тогда уравнение (1.1) принимает вид

$$\psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\lambda}{2\pi^2} \int \frac{\psi(\alpha', \vartheta', \varphi') d\Omega'}{4 \sin^2 \frac{\omega}{2}}, \quad (1.4)$$

где

$$\psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\pi}{\sqrt{8}} p_0^{-\frac{5}{2}} (p_0^2 + p^2) \psi \mathbf{p} \quad (1.5)$$

$$p_0 = \sqrt{-2mE} \quad (1.6)$$

$$\lambda = Zme^2 / \hbar p_0 \quad (1.7)$$

$$\sin \frac{\omega}{2} = (\xi - \xi')^2 + (\eta - \eta')^2 + (\zeta - \zeta')^2 + (\chi - \chi')^2, \quad (1.8)$$

причем функция (1.5) удовлетворяет условию

$$\frac{1}{2\pi^2} \int |\psi(\alpha, \vartheta, \varphi)|^2 d\Omega = \int |\psi(\mathbf{p})|^2 (d\mathbf{p}) = 1. \quad (1.9)$$

Введем новые переменные

$$x_1 = r\xi; \quad x_2 = r\eta; \quad x_3 = r\zeta; \quad x_4 = r\chi \quad (1.10)$$

и рассмотрим четырехмерное уравнение Лапласа

$$\sum_{i=1}^4 \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} = 0. \quad (1.11)$$

По теореме Грина для любой функции u , гармонической внутри шара, имеем

$$u(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{1}{2\pi^2} \int \left(\frac{\partial u}{\partial r'} + u \right)_{r'=1} G d\Omega', \quad (1.12)$$

где G — «функция Грина третьего рода»

$$G = \frac{1}{2(r^2 - 2rr' \cos \omega + r'^2)} + \frac{1}{2(1 - 2rr' \cos \omega + r^2 r'^2)}. \quad (1.13)$$

Для гармонической функции

$$U = r^{n-1} \psi_n(\alpha, v, \varphi) \quad (1.14)$$

из (1.12) и (1.13) получаем при

$$r^{n-1} \psi_n(\alpha, v, \varphi) = \frac{n}{2\pi^2} \int \frac{\psi_n^2(\alpha', v', \varphi') d\Omega}{1 - 2r \cos \omega + r^2}, \quad (1.15)$$

при $r = 1$ уравнение (1.15) совпадает с (1.4) — уравнением Шредингера в пространстве импульсов при условии, что

$$\lambda = n, \quad (1.16)$$

т. е. λ играет роль главного квантового числа. Таким образом, уравнение Шредингера в пространстве импульсов является интегральным уравнением для четырехмерных шаровых функций. Поэтому уравнение Шредингера для атома водорода должно преобразовываться по четырехмерной группе вращений.

Четырехмерные шаровые функции имеют вид

$$\psi_{nlm}(\alpha, v, \varphi) = \Pi_l(n, \alpha) Y_l^{(m)}(v, \varphi), \quad (1.17)$$

где $Y_l^{(m)}(v, \varphi)$ — обычная трехмерная шаровая функция, а $\Pi_l(n, \alpha)$ удовлетворяет уравнению

$$\Pi_l(n, \alpha) = \frac{\sin^l \alpha}{\sqrt{n^2(n^2 - 1) \dots (n^2 - l^2)}} \frac{d^{l+1}(\cos n\alpha)}{d(\cos \alpha)^{l+1}}. \quad (1.18)$$

По четырехмерной группе вращений преобразуются собственные функции не только дискретного, но и непрерывного спектра.

В случае дискретного спектра мы можем рассматривать уравнение (1.4) как уравнение для функций на поверхности гипершара в четырехмерном пространстве Евклида. В этом случае пространство импульсов удовлетворяет геометрии Евклида с положительной постоянной кривизной.

Для непрерывного спектра уравнение (1.4) является уравнением для функций на поверхности двуполого гиперболоида в псевдоевклидовом пространстве. В этом случае уравнение Шредингера распадается на два уравнения: для значений импульсов $0 < \rho < \sqrt{2m\varepsilon}$ и $\sqrt{2m\varepsilon} < \rho < \infty$. Для непрерывного спектра в пространстве импульсов имеет место геометрия Лобачевского с постоянной отрицательной кривизной.

2. Теория Заутера (к § 14, 23)

Соображения, изложенные в конце § 14, были развиты Заутером¹. Матричные операторы уравнения Дирака удовлетворяют соотношению

$$\Gamma_i \Gamma_k + \Gamma_k \Gamma_i = 2\delta_{ik}, \quad (2.1)$$

в остальном же совершенно произвольны. Но соотношениям (2.1) удовлетворяют не только четырехрядные матрицы, но и другие операторы (например, кватернионы, восемирядные матрицы и т. д.). Поэтому Заутер исследовал вопрос, нельзя ли решить уравнение Дирака независимо от выбора вида этих операторов.

Как указывалось выше (см. § 14), операторы Дирака образуют систему гиперкомплексных чисел с 16 базисными элементами (14.7). Собственные функции уравнения Дирака можно представить в виде линейных комбинаций этих 16 величин. Тогда решение уравнения Дирака сводится к определению коэффициентов этой линейной комбинации.

Из 16 базисных величин (14.7) можно построить ряд гиперкомплексных чисел вида

$$c = f_0 + f_1 \Gamma_1 + f_2 \Gamma_2 + \dots + f_{12} \Gamma_{12} + \dots + \\ + f_{123} \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 + \dots + f_{1234} \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4. \quad (2.2)$$

Некоторые из этих чисел обладают обратными, так что имеет место соотношение

$$cc^{-1} = 1 \quad (2.3)$$

Числа, не имеющие обратных, называются «нулевыми делителями». Число c содержит 16 независимых параметров. При умножении на нормальный делитель число независимых параметров уменьшается. Это свойство нормальных делителей называют «способностью приводить числа c ». Число, дающее отношение числа оставшихся параметров к исходному их числу, называется «степенью приведения». Для 16 компонентных чисел (2.2) возможны нормальные делители со степенями приведения $s = \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \frac{1}{16}$.

При пользовании волновыми функциями вида (2.2) задача решения уравнения Дирака сводится к задаче о решении 16 линейно-независимых уравнений для определения коэффициентов f_i . Пользуясь свойством приводимости, мы можем уменьшить число коэффициентов в уравнении и тем самым значительно упростить задачу. Наиболее естественно пользоваться четырехкомпонентной функцией, так как эти 4

¹Sauter, Z. f. Phys. 63, 803, 64, 296 (1930).

компоненты можно интерпретировать как связанные с двумя возможными значениями спина и знака лагранжевой функции. Поэтому числа (2.2) надо умножить на нормальный делитель со степенью приведения $s = 1/4$.

Затем записывает волновую функцию в виде

$$\psi = (f_1 + f_2\Gamma_1 + f_3\Gamma_3 + f_4\Gamma_1\Gamma_3)\gamma \quad (2.4)$$

где γ — нулевой делитель с $s = 1/4$ вида

$$\gamma = (1 + i\Gamma_1\Gamma_2)(1 + \Gamma_4). \quad (2.5)$$

Кроме того, γ является постоянным оператором, т. е., если воспользоваться матрицами Дирака, то

$$\gamma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Аналогично получаем для (2.4)

$$\psi = \begin{pmatrix} 0 & -if_4 & 0 & 0 \\ 0 & f_1 & 0 & 0 \\ 0 & -if_2 & 0 & 0 \\ 0 & -if_3 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

причем между f_i и компонентами обычной дираковской функции могут быть установлены простые соотношения.

Очень интересны свойства адъюнтированных функций. Функция, адъюнтированная по отношению к (2.4), имеет вид

$$\tilde{\psi} = (1 - i\Gamma_1\Gamma_2)(1 + \Gamma_4)(f_1 + f_2\Gamma_1 + f_3\Gamma_3 + f_4\Gamma_1\Gamma_3). \quad (2.8)$$

Легко показать, что ψ и $\tilde{\psi}$ взаимно ортогональны. Действительно

$$\int \bar{\psi}\Gamma_4\psi d\tau = 0. \quad (2.9)$$

С другой стороны, из легко доказываемых соотношений

$$\int \bar{\psi}\Gamma_4\psi d\tau = \int \bar{\tilde{\psi}}\Gamma_4\tilde{\psi} d\tau, \quad (2.10)$$

$$\int \bar{\psi}i\Gamma\psi d\tau = - \int \bar{\tilde{\psi}}i\Gamma\tilde{\psi} d\tau, \quad (2.11)$$

$$\int \bar{\psi}i\Gamma\Gamma_1\Gamma_{23}\psi d\tau = - \int \bar{\tilde{\psi}}i\Gamma\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\tilde{\psi} d\tau, \quad (2.12)$$

где Γ вектор с компонентами $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ следует, что функции (2.4) и (2.8) описывают два ортогональных состояния, обладающих одинаковой плотностью зарядов и противоположно направленными векторами четырехмерного тока и магнитного момента. Поэтому можно считать, что адьюнтированные функции описывают различные ориентации спина.

Метод Заутера во многих случаях оказывается более общим и более удобным, чем обычный метод решения уравнения Дирака. Рассмотрим, например, поворот координатной системы. Пусть в системе x, y, z уравнение Дирака имеет вид

$$\left\{ \sum_{k=1}^4 \Gamma_k \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{e}{c} \Phi_k \right) - i \frac{E_0}{c} \right\} \psi = 0. \quad (2.13)$$

Введем новые координаты

$$x' = \sum_k c_{ik} x_k \quad (2.14)$$

с дополнительным условием

$$\sum c_{ik} c_{ie} = \delta_{ke}, \quad (2.15)$$

тогда (2.13) переходит

$$\left\{ \sum_{k=1}^4 \Gamma'_k \left(\frac{\partial}{\partial x'_k} - \frac{e}{c} \Phi'_k \right) - i \frac{E_0}{c} \right\} \psi = 0, \quad (2.16)$$

где

$$\Gamma'_k = \sum_i c_{ki} \Gamma_i, \quad (2.17)$$

но так как Γ'_k удовлетворяет соотношениям (2.1), то уравнениям (2.13) и (2.16) удовлетворяет функция ψ одной и той же формы.

С точки зрения теории Заутера Γ'_k и Γ_k эквивалентны и поэтому мы имеем только одно уравнение Дирака, инвариантное относительно пространственного вращения. Если же, как обычно, Γ_k и ψ заданы в виде матриц, то при повороте координат меняется либо форма Γ , либо форма ψ и поэтому матричный метод значительно менее универсален.

Другим примером простоты метода Заутера является переход от уравнения Дирака к уравнению Паули.

Запишем уравнение Дирака в виде

$$\left\{ -ic(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G}) + (E - V)\Gamma_4 - E_0 \right\} = 0 \quad (2.18)$$

и положим

$$\psi = (1 + \Gamma_4)\psi_1 + (1 - \Gamma_4)\psi_2, \quad (2.19)$$

где ψ_1, ψ_2 не содержат Γ_4 . Тогда, подставляя в (1.18), получим

$$\begin{aligned} & (1 + \Gamma_4) \left[-ic(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G})\psi_2 + (E - V - E_0)\psi_1 \right] + \\ & + (1 - \Gamma_4) \left[-ic(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G})\psi_1 - (E - V + E_0)\psi_2 \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Умножая на нулевые делители

$$\frac{1}{2}(1 + \Gamma_4); \quad \frac{1}{2}(1 - \Gamma_4), \quad (2.21)$$

получаем два уравнения

$$-ic \left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G} \right) \psi_2 + (E - V - E_0)\psi_1 = 0 \quad (2.22)$$

$$-ic \left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G} \right) \psi_1 - (E - V + E_0)\psi_2 = 0. \quad (2.23)$$

Как легко видеть, в нерелятивистском случае $E - E_0 = w \ll E_0$ и $\psi_1 \gg \psi_2$. Тогда, исключая ψ_2 из уравнения (2.22), (2.23), получаем

$$-c^2 \left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G} \right)^2 \psi + (w - v)(2E_0 - V - v)\psi = 0. \quad (2.24)$$

После небольших преобразований, полагая для сокращения

$$-i\mathfrak{G}\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3 = \mathfrak{s}, \quad (2.25)$$

получаем

$$-c^2 \left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A} \right)^2 \psi + \frac{ec\hbar}{2\pi} (\mathfrak{H}\mathfrak{s})\psi = v\psi. \quad (2.26)$$

Легко убедиться, что операторы (2.25) удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\sigma_i^2 = 1 \quad \sigma_y\sigma_z + \sigma_z\sigma_y = i\sigma_x, \quad (2.27)$$

имеющим место для матриц Паули. Поэтому уравнение (2.26) является ничем иным, как уравнением Паули. Из доказательства следует, что инвариантность относительно преобразования Лоренца, доказанная для уравнения Дирака в § 23, не имеет места для уравнения (2.26), но инвариантность относительно пространства вращения сохраняется.

Действительно, введенный в (2.25) оператор

$$\mathfrak{s} = -i(\Gamma_2\Gamma_3, \Gamma_3\Gamma_1, \Gamma_1\Gamma_2) \quad (2.28)$$

преобразуется при вращении как аксиальный вектор, т. е. так же, как и член уравнения, содержащий H . Поэтому вышесказанная инвариантность уравнения Дирака относительно пространственного вращения имеет место и для уравнения Паули.

С помощью метода Заутера можно легко решить и задачу о движении электрона в центральном силовом поле. Мы даем здесь решение, несколько отличающееся от предложенного Заутером¹.

Уравнение Дирака в силовом поле с центральной симметрией имеет вид

$$\left[-\sum_{k=1}^4 \Gamma_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{E - V(r)}{\Pi e} \Gamma_4 - \frac{E_0}{\hbar c} \right] \psi = 0. \quad (2.29)$$

Найдем операторы, коммутирующие с функцией Гамильтона нашей задачи и между собою. Введем систему полярных координат. Тогда искомые операторы имеют вид

$$M_z = \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{2} \Gamma_1 \Gamma_2, \quad (2.30)$$

$$P = [1 - ([\mathfrak{r}\nabla] \mathfrak{G}) \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3] \Gamma_4. \quad (2.31)$$

Физический смысл второго оператора определяется его связью с оператором M

$$M = [\mathfrak{r}\nabla] + \frac{1}{2} \mathfrak{G} \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3, \quad (2.32)$$

представляющим собою сумму орбитального и спинового моментов. А именно:

$$P^2 = -M^2 + \frac{1}{4}. \quad (2.33)$$

¹Sauter, Z.f.Phys., 97, 777 (1935).

Вместо оператора M_z будем, как это обычно делается, рассматривать оператор M_z^2 .

Будем искать решение, удовлетворяющее одновременно уравнению (2.29) и уравнениям

$$M_z^2 \psi = -M^2 \psi, \quad (2.34)$$

$$P\psi = \left(j + \frac{1}{2}\right) \psi. \quad (2.35)$$

Минус в (2.34) вводится потому, что оператор M_z содержит i , в то время как оператор P действителен.

Уравнение (2.34) с помощью (2.30) можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{1}{2}\Gamma_1\Gamma_2\right)^2 \psi = -M^2\psi, \quad (2.36)$$

откуда

$$\left[\frac{\partial}{\partial\varphi} + \left(M + \frac{1}{2}\right)\Gamma_1\Gamma_2\right] \left[\frac{\partial}{\partial\varphi} - \left(M - \frac{1}{2}\right)\Gamma_1\Gamma_2\right] \psi = 0. \quad (2.37)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\psi = e^{\Gamma_1\Gamma_2} c_1^{(M-\frac{1}{2})\varphi} + e^{-\Pi\Gamma_2} c_2^{(M+\frac{1}{2})\varphi}, \quad (2.38)$$

где c_1, c_2 — постоянные интегрирования. Так как $\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4 = 1$, то $\Gamma_1\Gamma_2$ играет роль мнимой единицы (см. далее).

Из уравнения (2.35) с помощью (2.31) получаем

$$[1 - ([\mathbf{r}\nabla]\mathfrak{G})\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3]\Gamma_4\psi = \left(j + \frac{1}{2}\right)\psi. \quad (2.39)$$

Пользуясь свойствами приводимости, мы можем получить два независимых решения

$$\psi_1 = \varphi_1(1 + \Gamma_4); \quad (2.40)$$

$$\psi_2 = \varphi_2(1 - \Gamma_4). \quad (2.41)$$

Это обстоятельство обуславливает вырождение решений уравнения Дирака.

Уравнение (2.36) можно записать в виде

$$\pm[1 - ([\mathbf{r}\nabla]\mathfrak{G})\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3]\varphi_{1,2} = \left(j + \frac{1}{2}\right)\varphi_{1,2}. \quad (2.42)$$

Из уравнения (2.31), после небольшого преобразования, получаем

$$\left\{ [\mathbf{r}\nabla]^2 \pm \left(j + \frac{1}{2}\right) \left[\pm \left(j + \frac{1}{2}\right) + 1\right]\right\} \varphi_{1,2} = 0. \quad (2.43)$$

Это уравнение уже не содержит операторов Дирака и может быть приведено к виду

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \varphi_{1,2}}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \varphi_{1,2}}{\partial \varphi} \pm \\ & \pm \left(j + \frac{1}{2}\right) \left[\pm \left(j + \frac{1}{2}\right) + 1\right] \varphi_{1,2} = 0, \end{aligned} \quad (2.44)$$

т. е. к обычному уравнению для шаровых функций.

Но функции $\varphi_{1,2}$ должны одновременно быть и собственными функциями уравнения (2.37) и, следовательно, должны иметь форму (2.38).

Поэтому c_1 и c_2 в уравнении (2.38) мы запишем в виде

$$c_1 = P_{\pm(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) c'_1; \quad c_2 = P_{\pm(j+\frac{1}{2})}^{M+\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) c'_2. \quad (2.45)$$

Подставляя (2.42), получаем

$$\begin{aligned} & \left\{ ([\mathbf{r}\nabla]\mathfrak{G})\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3 + \left[\pm \left(j + \frac{1}{2}\right) + 1\right]\right\} \times \\ & \times \left\{ P_{+(j \pm \frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{\Gamma_1\Gamma_2(M-\frac{1}{2})\varphi} c'_1 + P_{\pm(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{-\Gamma_1\Gamma_2(M+\frac{1}{2})\varphi} c'_2 \right\}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Выполняя дифференцирование после ряда преобразований, находим

$$c'_1 = \left[\mp \left(j + \frac{1}{2}\right) - M + \frac{1}{2} \right] g_1; \quad c'_2 = \Gamma_1\Gamma_3 g_2. \quad (2.47)$$

Таким образом, волновые функции (2.40) имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_1 = & \left[P_{-(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{\Gamma_1 \Gamma_2(M-\frac{1}{2})\varphi} + \right. \\ & \left. + \Gamma_1 \Gamma_2 P_{-(j+\frac{1}{2})}^{M+\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{-\Gamma_1 \Gamma_2(M+\frac{1}{2})\varphi} \right] g_1(1 + \Gamma_4), \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} \psi_2 = & \left[P_{(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{\Gamma_1 \Gamma_2(M-\frac{1}{2})\varphi} + \right. \\ & \left. + \Gamma_1 \Gamma_3 P_{(j+\frac{1}{2})}^{M+\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{-\Gamma_1 \Gamma_2(M+\frac{1}{2})\varphi} \right] g_2(1 + \Gamma_4). \end{aligned} \quad (2.49)$$

Для определения g_1 , g_2 воспользуемся непосредственно уравнением (2.29).

Подставляя (2.48) и (2.49) в уравнение (2.29), получаем

$$\begin{aligned} \left\{ -(\mathbf{g}\nabla) + \frac{E - V}{\hbar c} \Gamma_4 - \frac{E_0}{\hbar c} \right\} \psi_{12} = & -(\mathbf{g}\nabla) \psi_{12} + \\ & + \left(\frac{E - V}{\hbar c} \Gamma_4 - \frac{E_0}{\hbar c} \right) \psi_{12}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Выполняя дифференцирование по угловым координатам, находим

$$-(\mathbf{g}\nabla) \psi_{12} = f_{12} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 \mp \left(j + \frac{1}{2}\right)}{\eta} \right) \Gamma_3 g_{1,2}, \quad (2.51)$$

где $f_{1,2}$ обозначает зависящую от углов часть выражений (2.48), (2.49).

Подстановка в (2.50) дает

$$\begin{aligned} & -(\mathbf{g}\nabla) \psi_{1,2} + \left(\frac{E - V}{\hbar c} \Gamma_4 - \frac{E_0}{\hbar c} \right) \psi_{12} = \\ & = f_{1,2} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 \pm \left(j + \frac{1}{2}\right)}{r} \right) \Gamma_3 g_{1,2} + \left(\pm \frac{E - V}{\hbar c} - \frac{E_0}{\hbar c} \right) f_{1,2} g_{1,2}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Из уравнения (2.52) получаем уравнение для $g_{1,2}$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 \pm \left(j + \frac{1}{2}\right)}{r} \right) \Gamma_3 g_{1,2} + \left(\pm \frac{E - V}{\hbar c} - \frac{E_0}{\hbar c} \right) g_{1,2} = 0. \quad (2.53)$$

Положив

$$f = -g, \quad g = \Gamma_3 g_2, \quad (2.54)$$

получим уравнения

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 - \left(j + \frac{1}{2}\right)}{r} \right) f + \frac{1}{\hbar c} (E - V - E_0) g &= 0, \\ \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 + \left(j + \frac{1}{2}\right)}{r} \right) g + \frac{1}{\hbar c} (-E + V + E_0) f &= 0. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Эти уравнения тождественны с обычными уравнениями для радиальной части функции Дирака (см. § 24).

Пользуясь (2.48) и (2.49), получаем решение уравнения Дирака в форме

$$\begin{aligned} \psi_1 = & \left[P_{-(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{\Gamma_1 \Gamma_2 (M-\frac{1}{2})\varphi} - \right. \\ & \left. - \Gamma_1 \Gamma_3 P_{-(j+\frac{1}{2})}^{M+\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{-\Gamma_1 \Gamma_2 (M+\frac{1}{2})\varphi} \right] f (1 + \Gamma_4) \gamma \end{aligned} \quad (2.56)$$

$$\begin{aligned} \psi_2 = & \left[P_{(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{\Gamma_1 \Gamma_2 (M-\frac{1}{2})\varphi} + \right. \\ & \left. + \Gamma_1 \Gamma_3 P_{(j+\frac{1}{2})}^{M+\frac{1}{2}} e^{-\Gamma_1 \Gamma_2 (M+\frac{1}{2})\varphi} \right] \Gamma_3 g (1 + \Gamma_4) \gamma, \end{aligned} \quad (2.57)$$

где γ произвольный постоянный множитель.

Из линейной комбинации (2.56) и (2.57) можно построить два вышеописанные взаимно-ортогональные конъюгированные решения, связанные со спиновым вырождением.

Появление «мнимой единицы» $\Gamma_1 \Gamma_2$ в экспоненциальных выражениях связано с тем, что φ обозначает вращение 1 – 2. Γ_3 показывает, что за ось полярной системы координат берется ось z .

Существование «мнимой единицы» матричного оператора в экспоненциале на первый взгляд очень странно, но, разлагая экспоненциальное выражение в ряд и группируя члены, мы легко получаем

$$e^{\Gamma_1 \Gamma_2 (M+\frac{1}{2})\varphi} = \cos \left(M + \frac{1}{2} \right) \varphi + \Gamma_1 \Gamma_2 \sin \left(M + \frac{1}{2} \right) \varphi. \quad (2.58)$$

Это выражение можно получить и с помощью формулы Лагранжа Сильвестера¹.

Теория Заутера может быть обобщена, если вместо базисных чисел (14.7) воспользоваться системой с n базисными элементами, удовлетворяющими соотношению (2.1). Тогда вместо (2.2) мы будем иметь числа более общего вида

$$c_n = f_0 + \sum_i f_i \Gamma_i + \sum_{i \neq k} f_{ik} \Gamma_i \Gamma_k + \dots + f_{12\dots n} \Gamma_1 \Gamma_2 \dots \Gamma_n, \quad (2.59)$$

где $f_0, f_i \dots$ обычные комплексные числа. Число основных элементов (произведений Γ_i) равно 2^n , так как оно равно сумме всех комбинаций из n элементов по ν , где ν меняется от 0 до n

$$\sum_{\nu=0}^n c_n^\nu = 2^n \quad (2.60)$$

Числа C_n образуют группу, так как они удовлетворяют условиям (8.1)–(8.4). От обычных комплексных чисел C_n отличаются некоммутативностью умножения и существованием нулевых делителей с различной степенью приведения. Можно легко доказать, что C_n изоморфны с кольцом n -рядных матриц.

Из § 14 следует, что основным свойством матричного кольца является его ранг R . Поэтому числа C_n можно характеризовать с помощью изоморфных с ними матриц. Тогда все числа C_n разбиваются на $(2^n + 1)$ классов с рангами $0, 1, \dots, 2n$. Но такое представление не однозначно, так как одно и то же число в различных C_n имеет различный ранг. Поэтому различные числа из группы C_n значительно удобнее характеризовать с помощью степени приведения s . Можно легко показать, что

$$S = \frac{R}{s^n}. \quad (2.61)$$

и не зависит от того, к какой группе принадлежит рассматриваемое число. Числа с $s = 1$ всегда имеют обратные. Числа $s < 1$ являются нулевыми делителями. При таком определении мы тоже получаем $(2^n + 1)$ классов, а именно нулевое число ($s = 0$), числа с обратными ($s = 1$) и нулевые делители ($s = \frac{1}{2^n}, \frac{2}{2^n}, \frac{2^{n-1}}{2^n}$).

¹См.: Лаппо-Данилевский. Теория функций от матриц и системы линейных дифференциальных уравнений, § 4, ОНТИ, Ленинград, 1934.

C_0 является полем комплексных чисел и содержит только два класса ($s = 0, s = 1$); C_2 является полем кватернионов и содержит три класса ($s = 0, \frac{1}{2}, 1$). C_4 поле чисел Дирака с числом классов пять ($s = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 1$).

Пользуясь методами § 9, можно показать, что числа C_{2n} неприводимы, тогда как числа C_{2n+1} приводимы и распадаются на две взаимно-ортогональные части вида C_{2n} .

Обобщение метода Заутера удобно для случая многих частиц. Например, в уравнении Брейта для двух электронов (см. дополнение 4) мы имеем 8 матричных операторов, из которых 4 действуют на координаты первого, а 4 на координаты второго электрона. Так как эти операторы удовлетворяют соотношению (2.1), то поле чисел уравнения Брейта будет C_8 и изоморфно с кольцом 16-рядных матриц. Числа группы C_8 распадаются на 17 классов. В общем случае C_8 содержит 64 независимых параметра. Умножая на нулевой делитель со степенью приведения $\frac{1}{4}$, мы получим класс 16 параметровых чисел, среди которых находятся собственные функции уравнения Брейта.

3. Спинорный анализ (к § 20)

В § 20 кратко описаны свойства нового класса математических величин спиноров или «полувекторов». Исследования Ван-дер-Вардена¹ Уленбека и Лапорта² и других показали, что тензоры и векторы являются величинами производными, которые можно свести к спинорам. Согласно § 20, мы называем спинорами векторы (a_1, a_2) в двухмерном комплексном пространстве, преобразующиеся по формулам

$$\begin{aligned} a'_1 &= \alpha_{11}a_1 + \alpha_{12}a_2 \\ a'_2 &= \alpha_{21}a_1 + \alpha_{22}a_2 \end{aligned} \tag{3.1}$$

и

$$\begin{aligned} \bar{a}'_1 &= \bar{\alpha}_{11}\bar{a}_1 + \bar{\alpha}_{12}\bar{a}_2 \\ \bar{a}'_2 &= \bar{\alpha}_{21}\bar{a}_1 + \bar{\alpha}_{22}\bar{a}_2. \end{aligned} \tag{3.2}$$

Детерминант этого преобразования равен единице

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{vmatrix} = 1. \tag{3.3}$$

¹B. L. Wan-der-Waerden, Göt. Nachr. 100 (1929).

²Uhlenbeck and Lapport, Phys. Rev. 37, 1380 (1931).

Спинор можно рассматривать как тензор половинного ранга. Обратно, вектор является спинором второго ранга, преобразующимся как произведение двух спиноров. Преобразования (3.1) и (3.2) образуют группу с 6 действительными параметрами, из которых можно образовать три линейно-независимых комплексных параметра. Эта группа является ничем иным, как специально линейной группой C_2 , рассмотренной в § 16.

Из произведений и компонент спиноров можно получить компоненты спиноров высших рангов, эквивалентных векторам и тензорам. Площадь параллелограмма, образованного двумя спинорами a и b , равна

$$a_1 b_2 - a_2 b_1. \quad (3.4)$$

Эта площадь инвариантна относительно преобразований (3.1), (3.2). Пользуясь инвариантной билинейной формой (3.4), мы можем ввести контравариантные спиноры $a^k b^i$. Между компонентами ко- и контравариантных спиноров имеют место соотношения

$$\begin{aligned} a^1 &= a_2 & b^1 &= b_2 \\ a^2 &= -a_1 & b^2 &= -b_1, \end{aligned} \quad (3.5)$$

которые можно записать в виде

$$a^k = e^{k\lambda} a_\lambda, \quad (3.6)$$

где

$$e^{k\lambda} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

(греческие буквы играют роль индексов суммирования).

В спинорной алгебре мы имеем только две операции: умножение и свертывание. Абсолютное значение спиноров нечетного ранга равно нулю

$$a_\lambda a^\lambda = 0. \quad (3.8)$$

Кроме того,

$$a_{\dot{r}et} = a_{e\dot{r}t} = a_{er\dot{t}} \quad (3.9)$$

Спиноры второго ранга связаны простыми соотношениями с компонентами мирового вектора

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2}(a_{\dot{2}1} - a_{\dot{1}r}) &= A^1 = A_1 \\ \frac{1}{2i}(a_{\dot{r}1} - a_{\dot{1}2}) &= A^2 = A_2 \\ \frac{1}{2}(a_{\dot{1}1} - a_{\dot{2}2}) &= A^3 = A_3 \\ \frac{1}{2}(a_{\dot{1}1} - a_{\dot{2}2}) &= A^4 = -A_4 \end{aligned} \right\}. \quad (3.10)$$

Аналогично можно установить простые соотношения между мировым тензором и спинором четвертого ранга с двумя штрихованными индексами.

Спинор четного ранга можно разложить на четную и нечетную части

$$a_{ke} = \frac{1}{2}(a_{ke} + a_{ek}) + \frac{1}{2}(a_{ke} - a_{ek}) = \sigma_{ke} + \alpha_{ke}. \quad (3.11)$$

С помощью спиноров можно построить ряд дифференциальных операторов, инвариантных при бинарных преобразованиях. Так, например, компонентам четырехмерного градиента соответствуют операторы

$$\left. \begin{aligned} \partial_1^1 &= \partial_{\dot{2}1} = \frac{\partial}{\partial x^1} + i \frac{\partial}{\partial x^2} \\ -\partial_2^{\dot{2}} &= \partial_{\dot{1}2} = \frac{\partial}{\partial x^1} - i \frac{\partial}{\partial x^2} \\ -\partial_1^{\dot{2}} &= \partial_{\dot{1}\dot{1}} = \frac{\partial}{\partial x^3} - \frac{\partial}{\partial x^4} \\ -\partial_2^{\dot{1}} &= \partial_{\dot{2}\dot{2}} = \frac{\partial}{\partial x^3} + \frac{\partial}{\partial x^4}. \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

Четырехмерному оператору Лапласа соответствует спинорный оператор

$$\frac{1}{2} \partial_{\lambda\dot{\mu}} \partial^{\dot{\lambda}\dot{\mu}} \quad (3.13)$$

и т. д.

Рассмотрим некоторые физические применения спинорного анализа.

Как известно, уравнение Максвелла можно представить в тензорной форме

$$\frac{\partial F^{ik}}{\partial x^i} = S^\lambda; \quad \frac{\partial F_{ik}}{\partial x^e} + \frac{\partial F_{ke}}{\partial x^i} + \frac{\partial F_{ei}}{\partial x^k} = 0, \quad (3.14)$$

где F^{ik} — антисимметричный, контравариантный тензор второго ранга

$$F^{ik} = \begin{vmatrix} 0 & E_x & E_y & E_z \\ -E_x & 0 & -H_z & H_y \\ -E_y & H_z & 0 & -H_x \\ -E_z & -H_y & H_x & 0 \end{vmatrix}, \quad (3.15)$$

F_{ik} — соответствующий ковариантный тензор

$$F_{ik} = \begin{vmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & -H_z & H_y \\ E_y & H_z & 0 & -H_x \\ E_z & -H_y & H_x & 0 \end{vmatrix}, \quad (3.16)$$

а S — четырехкомпонентная величина

$$S = S \left(\frac{\rho v_x}{c}, \frac{\rho v_y}{c}, \frac{\rho v_z}{c}, \rho \right), \quad (3.17)$$

удовлетворяющая уравнению непрерывности

$$\frac{\partial \rho^\lambda}{\partial x^\lambda} = 0. \quad (3.18)$$

Решения системы уравнений (3.14) имеют вид

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i}, \quad (3.19)$$

где φ_i — четырехмерный потенциал системы.

Но так как четырехкомпонентной величине s^λ соответствует спинор второго ранга s_{ml} , а дифференциальные операторы в спинорной форме определяются выражениями (3.12), (3.13), то уравнение (3.14) можно записать в спинорной форме

$$\begin{aligned} \partial \lambda \dot{\sigma} f_\mu^\dot{\sigma} + \partial \dot{\mu} \sigma f_\lambda^\sigma &= 2s \dot{\lambda} \mu, \\ \partial \lambda \dot{\sigma} f_{\dot{\mu}}^\dot{\sigma} - \partial \dot{\mu} \sigma f_\lambda^\sigma &= 0, \end{aligned} \quad (3.20)$$

где f определяется уравнением

$$f_{\lambda\mu} = \frac{1}{2} [\partial_{\lambda\dot{\sigma}}\varphi_{\mu}^{\dot{\sigma}} + \partial_{\mu\sigma}\varphi_{\lambda}^{\dot{\sigma}}]. \quad (3.21)$$

Таким образом мы записали уравнение Максвелла в спинорной форме. Это преобразование было дано Уленбеком и Лапортом и показало, что спиноры не являются величинами, связанными исключительно с квантово-механическими задачами, но применимы и к задачам классической физики.

В § 23 уже указывалось, что уравнение Дирака (23.7) легко можно записать в спинорной форме (23.8), в которой особенно наглядно выступает инвариантность уравнения Дирака относительно преобразования Лоренца.

Отметим еще, что, исходя из спинорной формы уравнения Дирака, можно доказать его инвариантность относительно отражения.

Очень важной областью применения спиноров является теория валентности.

Рассмотрим атомы A , B и т. д. Если обозначить число валентных электронов каждого атома (т. е. электронов с параллельными спинами) через n_a , n_b и т. д., то рассматриваемые атомы обладают спиновыми моментами

$$S_A = \frac{n_a}{2}; \quad S_B = \frac{n_b}{2}. \quad (3.22)$$

Взаимодействие между атомами сводится к исследованию взаимодействия между «чисто валентными состояниями». Если A_1 , A_2 спиновые компоненты электрона в атоме A , а B_1 , B_2 компоненты спина электрона в атоме B , то два взаимно насыщенные спина (электронная пара) описываются спиновой функцией

$$[AB] = A_1 B_2 - A_2 B_1, \quad (3.23)$$

инвариантной относительно бинарного преобразования в спиновом пространстве. Графически эта функция изображается «валентной черточкой», проведенной от A к B .

Функция, описывающая взаимодействие всей системы атомов в целом, будет полиномом из компонент спиноров, инвариантным при бинарных преобразованиях. Можно доказать, что этот полином является произведением функций (3.23) вида

$$\varphi = [AB]^{P_{ab}} [AC]^{P_{ac}} [BC]^{P_{bc}} \dots, \quad (3.24)$$

где P_{ab} , P_{ac} — числа валентных штрихов, проведенных между соответствующими атомами. Числа P_{ab} , P_{ac} подчиняются соотношениям

$$\left. \begin{aligned} P_{ab} + P_{ac} + P_{ad} + \dots &= n_a \\ P_{ba} + P_{bc} + P_{bd} + \dots &= n_b \\ \dots & \end{aligned} \right\}. \quad (3.25)$$

Полученные таким образом функции не будут линейно-независимыми, так как они связаны соотношениями вида

$$[AB][CD] + [AC][DB] + [AD][BC] = 0. \quad (3.26)$$

Поэтому для исследования взаимодействия между атомами необходимо находить линейно-независимые спининварианты.

Их можно найти простым геометрическим методом. Расположим по кругу точки A , B , C ... и проведем все валентные штрихи, соответствующие формуле (3.24). Линейно-независимые инварианты будут соответствовать непересекающимся линиям. Пересекающиеся линии могут быть разложены на непересекающиеся с помощью формулы (3.26). Действительно, изображая эту формулу графически, получим

$$\begin{array}{c} A \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad D \end{array} = \begin{array}{cc} A & B \\ \downarrow & \downarrow \\ C & D \end{array} + \begin{array}{c} A \longrightarrow B \\ C \longrightarrow D \end{array}.$$

Дальнейшие сведения по спинорному анализу и его применением читатель найдет в монографии Ю. Б. Румера «Спинорный анализ», ОНТИ, 1936.

4. Уровни с отрицательной энергией (к § 23)

В конце § 23 указывается, как на один из недостатков теории Дирака, на то, что она допускает состояние с отрицательной энергией. За 5 лет, прошедших с момента написания этой книги, положение вещей изменилось, и в настоящее время существование отрицательных уровней энергии считается одним из важнейших достижений теории Дирака.

Релятивистское выражение для энергии в отсутствии внешнего поля, из которого получается и релятивистское выражение Шредингера, и уравнение Дирака имеет вид

$$W = c \sqrt{m^2 c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}, \quad (4.1)$$

но перед корнем возможен не только обычно употребляемый положительный, но и отрицательный знак. А это и приводит к тому, что наряду с положительными значениями энергии возникают и отрицательные. Из 4 компонент функции Дирака две описывают состояние с положительной, а две с отрицательной энергией.

На первый взгляд кажется, что такое же затруднение имеет место и в классической механике. В действительности это не так. В самом деле, формула (4.1) допускает положительные значения энергии от mc^2 до бесконечности и отрицательные от $-mc^2$ до минус бесконечности. Между mc^2 и $-mc^2$ находится запрещенный интервал энергии величины $2mc^2$. В классической теории все величины меняются непрерывно и поэтому переход через запрещенную зону невозможен.

В квантовой механике такие скачкообразные переходы возможны и поэтому принципиально нет никаких оснований ограничиваться только положительными значениями энергии. Более того, можно легко показать, что если ограничиться только положительными значениями энергии, то функция Дирака не удовлетворяет условиям § 2, т. е. не образует замкнутой системы функций. Для достижения замкнутости необходимо наряду с положительными значениями энергии внести также и отрицательные.

Частица, обладающая отрицательной энергией, ведет себя весьма странно. Так, например, в силовом поле она движется в направлении, противоположном направлению действия силы, при уменьшении энергии ее скорость увеличивается и т. д.

Для того чтобы выйти из этого затруднения, Дирак предположил, что все состояния с отрицательной энергией, как обладающие минимумом свободной энергии, заняты электронами. При этом, в противоположность не полностью занятым состояниям с положительной энергией, эти состояния не наблюдаются. Если под влиянием каких-либо внешних воздействий электрон переходит из состояния с отрицательной энергией в состояние с положительной энергией, то в заполненном пространстве уровней с отрицательной энергией образуется «дырка». Эта дырка уже наблюдаема и ведет себя так, как вел бы себя электрон с положительным зарядом. Такая дырка получила название позитрона. Существование позитронов было экспериментально доказано Андерсоном в 1932 г.

Благодаря тому, что отсутствию электрона с отрицательной энергией соответствует положительная энергия, позитрон ведет себя как реальная частица, но, в отличие от обычных частиц, он обладает весьма коротким периодом существования. Действительно, электрон с положительной энергией может упасть в дырку с испусканием излучения, но при этом и электрон и позитрон перестают быть наблюдаемы — «аннигилируются».

Таким образом, существование отрицательных уровней энергии дало возможность объяснить целый ряд явлений, как то: существование и аннигиляцию позитронов, образование электронных пар и т. д.

Но, с другой стороны, представление о заполненных электронами отрицательных уровнях приводит к новым затруднениям. Если считать, что их движение совершенно свободно, то число возможных значений скорости электрона трижды бесконечно. Соответственно трижды бесконечно и число электронов в единице объема, но это в свою очередь должно приводить к существованию бесконечно большого поля.

Существование уровней с отрицательной энергией дает возможность разрешить одну фундаментальную трудность теории Дирака, а именно: оператор скорости электрона в теории Дирака имеет вид

$$\mathfrak{B} = c\mathfrak{G}, \quad (4.2)$$

где \mathfrak{G} — вектор с компонентами $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$. Компоненты этого оператора, описывающие составляющие скорости электрона, обладают характеристическими значениями $\pm c$ в то время, как в действительности для электрона возможны любые значения скорости в интервале от $+c$ до $-c$. Кроме того, в теории Дирака не существует обычного соответствия между операторами энергии и импульса, и эти величины выражены совершенно различными операторами.

Как показал Шредингер¹, эти особенности оператора скорости связаны существованием состояний с отрицательной энергией и обусловливаются биением волн с положительной и отрицательной энергией. Скорость электрона может быть разложена на две части: на «макроскорость», связанную обычным образом с оператором импульса, и на колебательную часть — «микроскорость», возникающую вследствие биений и поэтому обладающую частотой $\frac{2w}{h}$, равной разности частот волн с положительной и отрицательной энергией. Благодаря этому «мерцательному движению» электрона в теории Дирака уже не имеет места теорема Эренфеста о том, что центр тяжести вероятности движется по классическим законам, так как движение центра тяжести является наложением двух движений: макродвижения, удовлетворяющего теореме Эренфеста, и мерцательного движения.

Дальнейшие подробности по вопросу об отрицательной энергии читатель найдет в учебниках по квантовой механике, в особенности в книге проф. Я. И. Френкеля «Волновая механика», т. II, § 31, 32, 35. Теория образования электронных пар изложена в книге: Мотт и Месси, «Теория атомных столкновений», гл. XV.

¹Schroedinger, Annals de l'Institut Henri Poincaré 2, 269 (1931). Berl. Ber. (1931).

5. Уравнение Брейта (к § 23)

Задача многих тел в теории Дирака до сих пор принципиально не решена. Основным затруднением здесь является то, что для каждой частицы приходится вводить свое собственное время, не зависящее от времен всех остальных частиц. Очевидно, что решение этого вопроса нам даст только еще несозданная релятивистская квантовая механика. Тем не менее уже и сейчас имеются более или менее плодотворные попытки приближенного решения задачи многих тел.

Одной из таких попыток является квантовая электродинамика. В основу этой теории положена идея, что каждая частица взаимодействует только с окружающим ее электромагнитным полем, являющимся передатчиком взаимодействия от одной частицы к другой. При этом поле, конечно, квантовано, а это в свою очередь приводит к квантованию числа частиц. Тогда волновая функция системы будет зависеть не только от координат и времен всех частиц, но и от переменных, относящихся ко всему (практически бесконечному) числу квантов поля. Оператором, действующим на переменные, относящиеся к квантам, будут скалярный и векторный потенциалы. Поэтому оператором будет и напряжение электромагнитного поля.

В квантовой электродинамике световые кванты делятся на два типа — поперечные кванты, являющиеся обычными световыми квантами, и продольные световые кванты, передающие электростатическое взаимодействие.

На основании этих общих соображений Брейт дал приближенное релятивистское уравнение для двухэлектронной системы. Это уравнение имеет вид

$$\left\{ E + e\varphi(r_1) + e\varphi(r_2) + (\Gamma_4^1 + \Gamma_4^2)E_0 + \right. \\ \left(\mathfrak{G}_1 - i\hbar c \operatorname{grad}_1 + e\mathfrak{A}(r_1) \right) + \left(\mathfrak{G}_2 - i\hbar c \operatorname{grad}_2 + e\mathfrak{A}(r_2) \right) + \\ \left. + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{12}} \frac{[(\mathfrak{G}_1 \mathfrak{G}_2) + (\mathfrak{G}_1 \mathfrak{r}_{12})(\mathfrak{G}_2 \mathfrak{r}_{12})]}{r_{12}^2} \right\} \psi = 0. \quad (5.1)$$

Волновая функция ψ обладает уже не одним, а двумя индексами и соответственно этому имеет не 4, а 16 составляющих. Матричные операторы $\mathfrak{G}_1, \Gamma_4^1$ действуют на первый, а операторы $\mathfrak{G}_2, \Gamma_4^2$ на второй значок функции ψ_{ik} . В уравнении Брейта члены в первых двух строках соответствуют в уравнении Дирака для каждого электрона в отдельности. Член $\frac{e^2}{r_{12}}$ дает электростатическое взаимодействие электронов, тогда как член в скобках — релятивистская поправка. Брейт

показал, что наилучшие результаты получаются, если сначала решать уравнение (5.1) без релятивистской поправки, а потом вводить ее как «возмущение».

Как указывалось выше (§ 23), в случае положительных значений энергии одна пара собственных функций уравнения Дирака значительно меньше другой и поэтому ею можно пренебречь. В случае уравнения Брейта мы можем совершенно аналогично разделить компоненты собственной функции. Для положительных значений энергии 4 компоненты из 16 превосходят другие по величине. Поэтому из (5.1) можно исключить малые компоненты, тогда мы получаем уравнение двухэлектронной задачи в виде

$$\begin{aligned}
 E\psi = & \left\{ -eV + \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) - \frac{1}{8m^3c^2}(p_1^4 + p_2^4) - \frac{e^2}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r_{12}}(\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2) \right) + \right. \\
 & + \frac{1}{r_{12}^3} \sum_{i,k=1}^3 (x_{i1} - x_{i2})(x_{k1} - x_{k2})p_{i1}p_{k2}) + \frac{\mu}{mc} \left[([\mathfrak{G}_1 \mathbf{p}_1] + \frac{2e}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_{12} \mathbf{p}_2], \vec{\sigma}_1) + \right. \\
 & + ([\mathfrak{G}_2 \mathbf{p}_2] + \frac{2e}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_{21} \mathbf{p}_1], \vec{\sigma}_2) - \frac{i\mu}{2mc} ((\mathfrak{G}_1 \mathbf{p}_1) + (\mathfrak{G}_2 \mathbf{p}_2)) + \\
 & + \frac{4\mu^2(\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2)r_{12}^2 - 3(\vec{\sigma}_1 \mathbf{r}_{12})(\vec{\sigma}_2 \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5} + 2\mu ((\mathfrak{H}_1 \vec{\sigma}_1) + (\mathfrak{H}_2 \vec{\sigma}_2)) + \\
 & \left. + \frac{e}{mc} ((\mathfrak{A}_1 \mathbf{p}_1) + (\mathfrak{A}_2 \mathbf{p}_2)) + \frac{e}{2mc^2} (\dot{A}_1^2 + A_2^2) \right\} \psi,
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

где

$$V = \frac{Ze}{r_1} + \frac{Ze}{r_2} - \frac{e}{r_{12}} - \varphi(r_1) - \varphi(r_2). \tag{5.3}$$

Первые два члена дают обычное нерелятивистское выражение для энергии. Третий член описывает изменение массы электронов со скоростью. Четвертый член — поправка на запаздывающее взаимодействие электронов. Пятый и шестой члены дают взаимодействие между спином и орбитальным моментом электронов. Седьмой член описывает спин. Восьмой — взаимодействие спинов. Последние же три члена дают взаимодействие с внешним магнитным полем.

Применим уравнение Брейта к вычислению тонкой структуры спектра атома гелия.

Для этого мы воспользуемся уравнением (5.2) при условии отсут-

ствия внешнего поля $\varphi = \mathfrak{H} = 0$. В релятивистской функции возмущения расщепление дают только члены

$$\begin{aligned} & \frac{\mu}{mc} [([\mathfrak{G}_1 \mathfrak{p}_1] + \frac{2e}{r_{12}^3} [\mathfrak{r}_{12} \mathfrak{p}_2], \vec{\sigma}_1) + ([\mathfrak{G}_2 \mathfrak{p}_2] + \frac{2e}{r_{12}^3} [\mathfrak{r}_{21} \mathfrak{p}_1], \vec{\sigma}) + \\ & + 4\mu^2 \frac{(\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) - 3(\vec{\sigma}_1 \mathfrak{r}_{12})(\vec{\sigma}_2 \mathfrak{r}_{12})}{r_{12}^5}], \end{aligned} \quad (5.4)$$

остальные же члены дают только небольшое смещение термов, которое мы рассматривать не будем.

Возмущение (5.4) расщепляет термы ортогелия (см. § 26) на три уровня с $j = l+1, l, l-1$. В качестве собственных функций возьмем произведение собственных функций обоих электронов

$$\psi = u_1(1)u_{nlm}(2). \quad (5.5)$$

Для взаимодействия между спином и орбитальным моментом, записывая пятый и шестой члены уравнения (5.2) в атомных единицах Хартри, мы получаем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}\alpha^2 \left(\frac{Z}{r_1^3} [\mathfrak{r}_1 \mathfrak{p}_1] - \frac{1}{r_{12}^3} [\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2, \mathfrak{p}_1] + \frac{2}{r_{12}^3} [\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2, \mathfrak{p}_2] \vec{\sigma}_1 \right) + \\ & + \frac{1}{2}\alpha^2 \left(\frac{Z}{r_2^3} [\mathfrak{r}_2 \mathfrak{p}_2] - \frac{1}{r_{12}^3} [\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1, \mathfrak{p}_2] + \frac{2}{r_{12}^3} [\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1, \mathfrak{p}_1] \vec{\sigma}_2 \right). \end{aligned} \quad (5.6)$$

Подставляя волновую функцию (5.5) вследствие того, что среднее значение величины $[\mathfrak{r}_1 \mathfrak{p}_1]$ равно нулю, а $[\mathfrak{r}_1 \mathfrak{p}_2]$ и $[\mathfrak{r}_2 \mathfrak{p}_1]$ взаимно уничтожаются, мы получим

$$\frac{1}{2}\alpha^2(Z-3)\overline{r_2^{-3}} \begin{cases} l \text{ при } j = l+1 \\ -l \text{ при } j = l \\ -l+1 \text{ при } j = l-1, \end{cases}$$

где

$$\overline{r_2^{-3}} = \int \frac{1}{r^3} U_{nl}^2(r) r^2 dr = \frac{2(Z-1)^2}{n^3(2l+1)(l+1)l}.$$

Таким образом, взаимодействие спин — орбита расщепляет линии ортогелия на триплет. Будет ли триплет нормальным или обратным, зависит от величины $(Z-3)$. Для гелия $Z-3 = -1$ и поэтому триплет будет обратным, т. е. наимизшим уровнем будет уровень с $j = l+1$.

Вычисление энергии взаимодействия спинов [восьмой член формулы (5.2)] дает

$$\frac{\alpha^2}{(2l+3)(2l-1)} \overline{r_2^{-3}} \left\{ \begin{array}{ll} l(2l-1) & \text{при } j = l+1 \\ -(2l+3)(2l-1) & \text{при } j = l \\ (2l+3)(l+1) & \text{при } j = l-1. \end{array} \right.$$

Взаимодействие спинов тоже приводит к триплетному расщеплению, но у которого наиболее низким является терм с $j = l$, далее следуют термы с $j = l+1$ и $j = l-1$. Такой триплет можно назвать «полуобратным».

Вычисления Брейта дают хорошее количественное совпадение с опытом.

6. Многоатомные молекулы (к разд. VI)

В разделе VI изложено применение теории групп к исследованию спектров двухатомных молекул. В многоатомных молекулах трудности исследования все более и более увеличиваются по мере увеличения числа атомов в молекуле, и только теория групп дает некоторые достоверные сведения о колебании сложных молекул.

В многоатомной молекуле вследствие наличия электронных, вибрационных и ротационных колебаний, а также вследствие взаимодействия между колебаниями отдельных частиц, картина очень сложна. К счастью, сложные колебания в молекуле могут быть разложены на ряд простых, не взаимодействующих друг с другом, *нормальных колебаний*. Число нормальных колебаний равно числу степеней свободы системы, т. е. для N частиц равно $3N$, а, если учесть степени свободы вращения и переноса молекулы как целого, то число нормальных колебаний равно $3N - 6$.

Разложение на нормальные колебания эквивалентно преобразованию к нормальным координатам. Как известно, при таком преобразовании энергия приводится к квадратичной форме, а именно

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\alpha=1}^{f_k} \dot{Q}_{k\alpha}^2, \quad (6.1)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k \sum_{\alpha=1}^{f_k} Q_{k\alpha}^2, \quad (6.2)$$

где Q_i — нормальные координаты, связанные соответствующими нормальными колебаниями. Двойные суммы учитывают вырождение некоторых нормальных колебаний. f_k степень вырождения колебания, связанного с координатой Q_k .

В квантовой механике квадратичная форма оператора энергии дает возможность представить собственную функцию молекулы в виде произведения собственных функций для отдельных степеней свободы.

Рассмотрим систему, состоящую из N ядер и будем рассматривать только вибрации. Смещение каждого ядра относительно положения равновесия будем изображать вектором u_i . Каждому нормальному колебанию соответствует определенная комбинация, которую мы будем обозначать через u_k ($k = 1, 2, \dots, N$).

Пусть молекула остается инвариантной при преобразованиях группы инверсий G . Подвернем молекулу преобразованию R этой группы. При таком преобразовании невырожденная координата Q_i либо не меняется, либо меняет знак, т. е.

$$RQ_i = \pm Q_i. \quad (6.3)$$

Для вырожденных координат положение сложнее. Так как вырожденные координаты линейно-зависимы, то мы можем образовать из них линейные ортогональные комбинации. Из условия инвариантности выражений (6.1), (6.2) относительно преобразований группы, получаем

$$RQ_{k\alpha} = \sum_{\beta=1}^{f_k} C(R)_{k\alpha\beta} Q_{k\beta}, \quad (6.4)$$

т. е. преобразования R групп инверсий переводят вырожденную координату $Q_{k\alpha}$ в линейную комбинацию всех вырожденных координат той же совокупности.

Представление невырожденной координаты равно ± 1 . Представление вырожденной координаты образует матрицу, ранг которой равен степени вырождения. Можно доказать, что это представление неприводимо.

Обратно, каждому неприводимому представлению группы инверсий соответствует нормальное колебание, причем степень вырождения равна степени неприводимого представления. Следовательно, число линейно-независимых колебаний молекулы равно числу неприводимых представлений группы.

Для получения полного числа колебаний необходимо привести пол-

ное представление группы. В результате мы получаем ступенчатую матрицу

$$\begin{vmatrix} D^{(1)}(R) & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & D^{(2)}(R) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & D^3(R) & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \quad (6.5)$$

состоящую из неприводимых представлений.

По § 15 число неприводимых представлений дается формулой (15.4)

$$c_\lambda = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \bar{\chi}^{(\lambda)}(R), \quad (6.6)$$

где $\chi(R)$ характер полного представления группы — след матрицы (6.5), $\bar{\chi}^{(\lambda)}$ характер λ -того неприводимого представлений, h число элементов группы. Для группы инверсий

$$\chi^{(\lambda)}(R) = 1 + 2 \cos \varphi_\lambda, \quad (6.7)$$

для четных перестановок и

$$\chi^{(\lambda)}(R) = -1 + 2 \cos \varphi \quad (6.8)$$

для нечетных перестановок. Если число частиц, не меняющихся при четных перестановках, равно u_g , то

$$\chi_g^{(\lambda)}(R) = u_g(1 + 2 \cos \varphi_\lambda) \quad (6.9)$$

аналогично

$$\chi_u^{(\lambda)}(R) = u_u(-1 + 2 \cos \varphi_\lambda), \quad (6.10)$$

где u_u — число частиц, координаты которых меняют знак при операции группы.

Из суммы этих представлений надо еще вычесть характеры представлений перемещения и вращения. Характер переноса

$$(-1 + 2 \cos \varphi_\lambda). \quad (6.11)$$

Характер вращения

$$1 + 2 \cos \varphi_\lambda. \quad (6.12)$$

Отсюда получаем для чистого вращения

$$\chi = (u_u - 2)(1 + 2 \cos \varphi) \quad (6.13)$$

и для вращения с отражением

$$u_g(1 + \cos 2\varphi). \quad (6.14)$$

По формуле (6.6) находим

$$c_\lambda \frac{1}{h} \left\{ \sum_c (u_c - 2)(1 + 2 \cos \varphi_c) \chi^{(\lambda)}(c) + \sum_s u_s (-1 + 2 \cos \varphi_s) \chi^{(\lambda)}(s) \right\}. \quad (6.15)$$

Вырождение колебаний связано с симметрией молекулы. Вследствие симметрии несколько нормальных колебаний обладают одинаковой частотой. Такие колебания линейно-зависимы и переходят друг в друга при вращении и отражении. Кроме такого необходимого или вынужденного вырождения имеет место еще и случайное вырождение, связанное с характером симметрии силового поля.

Вследствие перехода к нормальным колебаниям мы можем рассматривать энергию молекулы как сумму энергий гармонических осцилляторов с частотой ω_i и квантовыми числами v_i .

$$E = h \sum_i \omega \left(v_i + \frac{1}{2} \right). \quad (6.16)$$

Тогда собственная функция может быть представлена как произведение собственных функций отдельных осцилляторов

$$\begin{aligned} \psi = & \left[e \beta \left(\frac{1}{2} \sum_i c_i Q_i^2 - \frac{1}{2} \sum_j c_j \sum_\alpha Q_{j\alpha}^2 \right) \right] \times \\ & \times \left[\prod_i H_{vi}(c_i Q_i) \right] \left[\prod_j \prod_{\alpha=1}^{f_\alpha} H_{v\alpha}(c_{j\alpha} Q_{j\alpha}) \right], \end{aligned} \quad (6.17)$$

где $H_{vi}(c_i Q_i)$ полиномы Эрмита степени v_i и

$$c_i = \sqrt{\frac{2\pi\omega_i}{h}}. \quad (6.18)$$

Экспоненциальный множитель инвариантен при преобразованиях группы вследствие инвариантности (6.1) и (6.2). Поэтому функция ψ преобразуется по произведению представлений полиномов Эрмита. Для невырожденных координат

$$RH_{vi}(c_i Q_i) = \pm H_{vi}(c_i Q_i) \quad (6.19)$$

в соответствии с формулой (6.3). Для вырожденных координат соотношения очень сложны¹, но с помощью разложения

$$\prod_{\alpha=1}^f H_{v\alpha}(c_{j\alpha} Q_{j\alpha}) = \text{const} Q_{j1}^{v_1} Q_{j2}^{v_2} \cdots Q_{jf}^{v_f} + \dots \quad (6.20)$$

мы можем получить для характеров при низших степенях вырождения

$$\begin{aligned} \chi_v(R) &= [\chi(R)]^v \text{ при } v = 1 \\ \chi_v(R) &= \frac{1}{2}[\chi_{v-1}(R)\chi(R) + \chi(R^v)] \text{ при } v = 2 \\ \chi_v(R) &= \frac{1}{3}[2\chi(R)\chi_{v-1}(R) - \frac{1}{2}\chi_{v-2}(R)\chi(R)]^2 + \\ &\quad + \frac{1}{2}[\chi(R^2)\chi_{v-2}(R) + \chi(R^v)] \text{ при } v = 3, \end{aligned}$$

где

$$v = \sum_{\alpha=1}^f v_{\alpha}. \quad (6.21)$$

Для установления правил отбора, согласно § 3, надо образовать произведения $X\psi$, $Y\psi$, $Z\psi$ и разложить их по функциям ψ . При этом левая и правая части должны преобразовываться по одним и тем же представлениям (см. § 19). Поэтому будут дозволены переходы только между такими состояниями, представления которых содержатся в представлении произведений $X\psi$, $Y\psi$ и $Z\psi$. Частоты линий, излучающихся при этом переходе, лежат в инфракрасном спектре.

Кроме правил отбора, для инфракрасного спектра с помощью теории групп можно получить правила отбора и для Раман-спектра².

Интенсивность линий Раман-спектра определяется не матричными компонентами электрического момента, а матричными компонентами тензора поляризуемости молекулы α . Поляризуемость представляет собою симметричный тензор с двумя неприводимыми представлениями.

¹См.: Tisza, Zs. f. Phys. S 2, 48 (1933).

²См.: Г. Плачек. Релеевское рассеяние и Раман-эффект. ДНТВУ, 1935.

Образуя произведение $\alpha\psi$ и разлагая его по функциям ψ , мы получаем правило отбора для Раман-спектра. Можно показать, что в Раман-спектре возможны переходы только между термами одинаковой расы, тогда как в инфракрасном спектре только между термами различных рас.

Дальнейшие подробности о применении теории групп к многоатомным молекулам читатель найдет в следующих обзорах: M. B. Волькенштейн, «Успехи физических наук», 16, 329 (1936) и Rosenthal and Murphy, Rev. Mod. Phys. 8, 317 (1936).

Б. Л. Ван-дер-Варден

**МЕТОД ТЕОРИИ ГРУПП
В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ**

Дизайнер С. А. Кузнецов

Компьютерная подготовка А. В. Широбоков

И. В. Рылова

М. В. Чибирева

Компьютерная графика В. Г. Бахтиев

Корректор Е. Ф. Осипова

Лицензия ЛР № 020411 от 16.02.97. Подписано к печати 28.04.99.

Формат 60 × 84¹/₁₆. Усл. печ. л. 13,49. Уч. изд. л. 12,33.

Заказ № 55 Тираж 500 экз.

Издательский дом «Удмуртский университет»

426011, г. Ижевск, ул. Майская, 23.