

ЛЕКЦИИ СВИРСКИХ

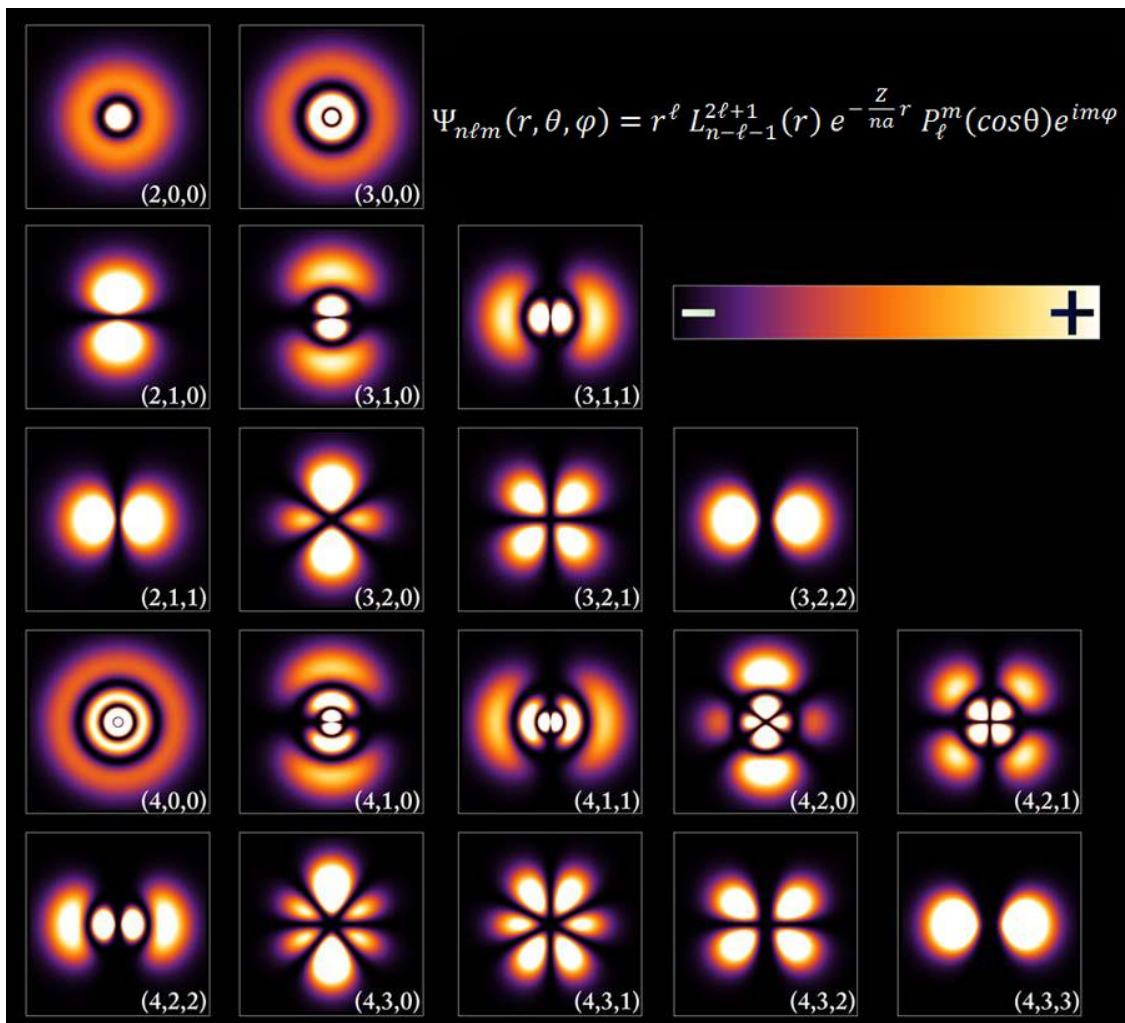
Л.М. Свирская

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Курс лекций

В двух частях

Часть II



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Л.М. Свирская

Квантовая механика

Курс лекций

В двух частях

Часть II

Челябинск

2018

ББК 530.145(021)

УДК 22.314я73

С 24

Свирская, Л.М. Квантовая механика [Текст]: курс лекций: в 2 ч. Ч. II / Л.М. Свирская. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2018. – 184 с.

ISBN 978–91155–062–2

ISBN 978–91155–063–9

Пособие содержит курс лекций профессора М.С. Свирского и доцента Л.М. Свирской и посвящено 90-летию создания нерелятивистской квантовой механики. В нём изложены основы нерелятивистской квантовой механики, являющейся частью курса «Основы теоретической физики».

Предназначается для студентов физических специальностей педвузов.

Рецензенты: В.П. Бескачко, д-р физ.-мат. наук, профессор

Л.А. Песин, д-р физ.-мат. наук, профессор

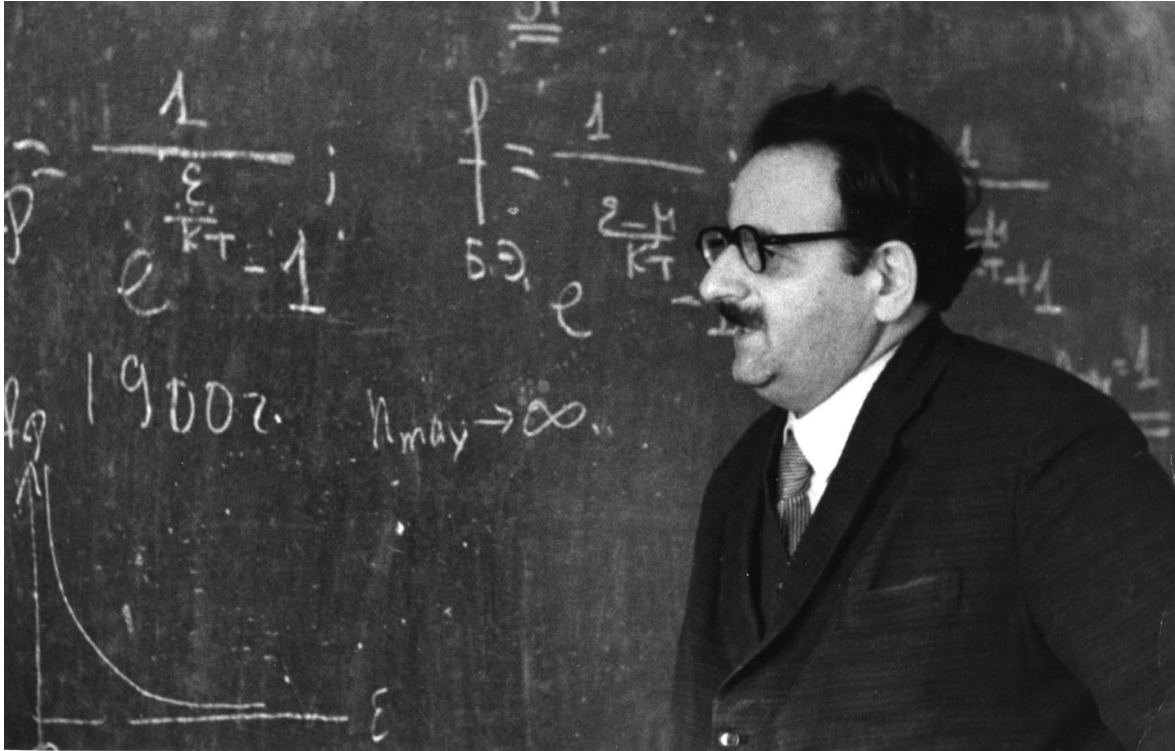
ISBN 978–91155–062–2

ISBN 978–91155–063–9

© Л.М. Свирская, 2018

© Издательство Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета, 2018

*Посвящается моему отцу и Учителю
Моисею Соломоновичу Свирскому*



Профессор М.С. Свирский на лекции, 1975 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ТЕМА 4. ДВИЖЕНИЕ МИКРОЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИЛ	9
<i>Лекция 13. Общая теория движения частицы в центрально-симметричном поле</i>	9
1. Уравнение Шрёдингера в сферической системе координат. Разделение переменных	10
2. Интегралы движения в поле центральных сил	12
3. Собственные функции и собственные значения оператора момента импульса и его проекции. Пространственное квантование	14
4. Распределение плотности вероятности по углам. Полярные диаграммы	23
<i>Лекция 14. Теория водородоподобного атома</i>	28
1. Радиальная функция и уровни энергии водородоподобного атома	28
2. Радиальная плотность вероятности	36
<i>Лекция 15. Теория водородоподобного атома (продолжение)</i>	41
1. Квантовое обобщение уравнения Гамильтона – Якоби для водородоподобного атома	41
2. Спектроскопическая классификация состояний. «Случайное» вырождение	46
3. Модель оптического электрона в атомах щелочных металлов	48
4. Основные результаты теории движения частицы в центрально-симметричном поле	52
ТЕМА 5. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ	57
<i>Лекция 16. Стационарная теория возмущений</i>	57
1. Теория стационарных возмущений в отсутствие вырождения	58
2. Теория стационарных возмущений при наличии вырождения	67
<i>Лекция 17. Теория нестационарных возмущений</i>	71

1. Вероятность квантовых переходов под влиянием периодического возмущения	71
2. Вероятность электрических дипольных переходов в электромагнитном поле	76
3. Коэффициенты Эйнштейна	77
4. Правила отбора для орбитального и магнитного квантовых чисел при электрических дипольных переходах	81
ТЕМА 6. СПИН И ТОЖДЕСТВЕННОСТЬ ЧАСТИЦ	85
<i>Лекция 18. Спин электрона</i>	85
1. Экспериментальные доказательства существования спина электрона	85
2. Оператор спина. Матрицы Паули	93
3. Полный момент импульса. Спин-орбитальное взаимодействие	95
4. Тонкая структура спектра водородоподобного атома	98
<i>Лекция 19. Движение микрочастицы в магнитном поле</i>	101
1. Уравнение Шрёдингера для заряженной частицы в магнитном поле ...	101
2. Простой (нормальный) эффект Зеемана	103
3. Сложный (аномальный) эффект Зеемана	107
<i>Лекция 20. Системы из одинаковых микрочастиц</i>	112
1. Уравнение Шрёдингера для системы частиц	112
2. Принцип неразличимости одинаковых микрочастиц	113
3. Симметричные и антисимметричные состояния. Бозоны и фермионы	116
4. Принцип Паули	119
<i>Лекция 21. Двухэлектронные системы</i>	123
1. Атом гелия	123
1.1. Применение теории возмущений двукратно вырожденного уровня для определения энергетического спектра двухэлектронной системы	123
1.2. Обменный и кулоновский интегралы	126
1.3. Триплетные и синглетные состояния. Орто- и парагелий	127

2. Молекула водорода	131
Лекция 22. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева	138
1. Идеальная схема заполнения электронных оболочек атомов	139
2. Строение отдельных периодов системы химических элементов	143
3. Спин и валентность	153
ПРИЛОЖЕНИЯ	157
I. Операторы момента импульса в сферической системе координат	157
II. Решение присоединенного дифференциального уравнения Лежандра	163
III. Естественная ширина энергетического уровня	167
IV. Основы квантовой теории рассеяния	171
<i>IV.1. Приближение Борна в теории упругих столкновений</i>	171
<i>IV.2. Формула Резерфорда</i>	173
V. Квантовый эффект Зенона	175
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	180
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	181

ВВЕДЕНИЕ

Во II части курса лекций рассматриваются следующие темы: «Движение микрочастицы в центрально-симметричном поле», «Теория возмущений», «Спин и системы тождественных частиц».

В первую очередь, показано, как применение стационарного уравнения Шрёдингера к описанию водородоподобного атома привело к изменению «квантового портрета» атома по сравнению с теорией Бора–Зоммерфельда (лекции 13–15). Здесь, так же как и в других точно решаемых задачах, рассмотренных в первой части курса, «царствует» вероятностное описание состояния электрона и корпускулярно-волновой дуализм. Дается обоснование появления трёх квантовых чисел, характеризующих состояние электрона в атоме, выясняется физический смысл угловой и радиальной плотности вероятности нахождения электрона.

Приводятся два способа решения задачи о водородоподобном атоме: «стандартный» – на основе решения уравнения Шрёдингера и метод, в основу которого положено применение квантового обобщения уравнения Гамильтона–Якоби (КОУГЯ). Это уравнение совершенно эквивалентно уравнению Шрёдингера. Несмотря на дискуссионный характер второго способа, методика решения квантовых задач на основе использования КОУГЯ оказывается достаточно эффективной. Она не только позволяет сократить объем математических преобразований (и тем самым уделить больше внимания физическому содержанию получаемых результатов), но и демонстрирует важнейшую роль этого уравнения в квантовой механике наряду с уравнением Шрёдингера.

В лекциях 16 и 17 изложены основы теории возмущений – одного из важнейших приближенных методов решения квантовых задач. Теория возмущений даёт «ключ» к пониманию большого числа физических эффектов. В частности, она позволяет объяснить зонный энергетический спектр электрона в кристалле, Ван-дер-Ваальсово взаимное притяжение нейтральных атомов; приводит к пониманию того, как магнитное поле перестраивает лестницу энергетических уровней в атоме, обеспечивая наблюдаемое богатство спектральных линий. Нестационарная

теория возмущений позволяет обосновать статистическую теорию излучения А. Эйнштейна (1916 г.), которая привела к возникновению и развитию квантовой электроники.

Лекции 18–22 относятся к теме «Спин и системы тождественных частиц». В рамках этой темы даётся обоснование необходимости введения четвёртого квантового числа (спинового) для описания состояния электрона в атоме; выясняется, почему в атоме нельзя найти двух электронов-«близнецов» с одинаковым набором квантовых чисел; обсуждается влияние симметрии волновой функции на свойства системы тождественных частиц; даётся объяснение строения Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева; вводится понятие квантово-механического обменного взаимодействия, имеющего принципиальное значение для теории ковалентной химической связи, теории магнетизма и сверхпроводимости.

В Приложения вынесены вопросы, которые из-за недостатка времени не могут быть изложены на лекциях, но могут использоваться для обсуждения на семинарских занятиях и в процессе самостоятельной работы студентов над курсом квантовой механики. Приложения I и II имеют чисто математический характер, их результаты используются при изложении теории движения микрочастицы в центрально-симметричном поле. Остальные приложения содержат обсуждение различных физических эффектов, наиболее интересным из которых является квантовый эффект Зенона. Он позволяет понять, как можно осуществить эффект «замораживания» физических процессов в условиях непрерывных наблюдений за квантовой системой (эффект «сторожевой собаки»).

Автор выражает благодарность студентке физико-математического факультета А.В. Раздьяконовой за помощь в компьютерном оформлении лекции 21.

II ЧАСТЬ

ТЕМА 4. ДВИЖЕНИЕ МИКРОЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИЛ

Лекция 13. Общая теория движения частицы в центрально-симметричном поле

Поле центральных сил характеризуется тем, что потенциальная энергия частицы в таком поле зависит только от расстояния до силового центра и не зависит от углов: $U = U(r)$. Примерами центральных сил являются кулоновские силы взаимодействия точечных зарядов и гравитационные силы, подчиняющиеся закону Всемирного тяготения. В первую очередь, нас будет интересовать задача об атоме водорода, допускающая точное решение. Из классической механики известно, что задача движения двух частиц в поле с потенциалом $U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ сводится к задаче о движении одной частицы с приведенной массой

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} .$$

Поскольку масса протона в 1836 раз превосходит массу электрона, то приведенная масса фактически совпадает с массой электрона. Поэтому движение в системе двух частиц сводится к движению легкой частицы относительно неподвижной тяжелой, которая является силовым центром. Таким образом, атом водорода можно рассматривать как систему, в которой электрон движется в кулоновском поле неподвижного ядра.

Вначале рассмотрим общую теорию движения электрона в поле с центральной симметрией, а затем перейдем к случаю кулоновского поля. При изучении этой темы нам понадобятся сведения из теории специальных функций, рассматриваемые обычно в курсе «Математическая физика», в частности, полиномы Лежандра и полиномы Лагерра.

1. Уравнение Шрёдингера в сферической системе координат.

Разделение переменных

В случае потенциального поля с центральной симметрией удобно воспользоваться сферической системой координат (рис. 1). Сферические координаты r, θ, φ связаны с декартовыми следующими соотношениями:

$$x = \rho \cos \varphi, y = \rho \sin \varphi, z = r \cos \theta, \rho = r \sin \theta. \quad (13.1)$$

Полярный угол θ отсчитывается от оси z и изменяется в интервале от 0 до π . Азимутальный угол φ отсчитывается от оси x и изменяется в пределах от 0 до 2π . Для дальнейшего нам понадобится также выражение для элемента объема в сферической системе координат (рис. 2):

$$dV = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr. \quad (13.2)$$

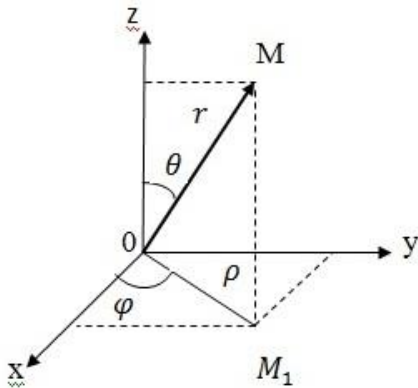


Рис. 1. Сферическая система координат

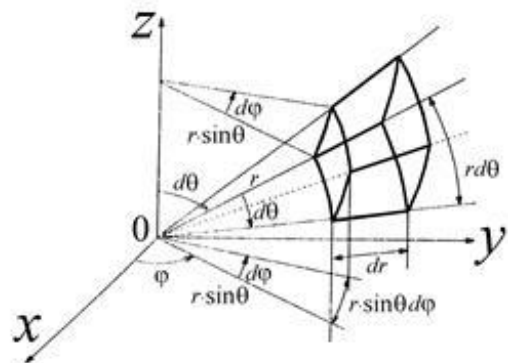


Рис. 2. Элемент объема в сферических координатах

Уравнение Шрёдингера для стационарных состояний частицы, движущейся в поле с потенциальной энергией $U(r)$, имеет вид

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - U(r)] \Psi = 0.$$

Используя оператор Лапласа в сферических координатах

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (13.3)$$

получаем

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \right\} \Psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U) \Psi = 0. \quad (13.4)$$

Решение уравнения (13.4) будем искать методом разделения переменных. Представим волновую функцию Ψ в виде произведения радиальной части $R(r)$ и угловой части $Y(\theta, \varphi)$:

$$\boxed{\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)}. \quad (13.5)$$

Тогда получим следующее уравнение:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) Y + \frac{R}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U) Y R = 0. \quad (13.6)$$

Умножим уравнение (13.6) на r^2 и разделим на YR . Это позволит произвести разделение переменных: в левой части уравнения оставим члены, зависящие только от r , а в правую часть перенесем члены, зависящие только от угловых переменных

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U) r^2 = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (13.7)$$

Это равенство может иметь место только в случае, когда левая и правая части равны одной и той же константе. Обозначим ее буквой λ . В результате получаются два уравнения:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U) R - \frac{\lambda}{r^2} R = 0, \quad (13.8)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0. \quad (13.9)$$

Первое из них зависит от конкретного вида потенциальной энергии $U(r)$. Второе не зависит от конкретного вида поля, т.е. его решение одинаково для всех сферически-симметричных полей. Поэтому в (13.9) можно провести дальнейшее разделение переменных:

$$\boxed{Y(\theta, \varphi) = N(\theta) \cdot \Phi(\varphi)}. \quad (13.10)$$

Функция $N(\theta)$ зависит от полярного угла θ , а функция $\Phi(\varphi)$ – от азимутального угла φ . Подставляя (13.10) в (13.9), получаем следующее уравнение:

$$\frac{\Phi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial N}{\partial\theta} \right) + \frac{N}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial\varphi^2} + \lambda N \Phi = 0. \quad (13.11)$$

Умножив это уравнение на $\sin^2\theta$ и разделив на $N\Phi$, производим разделение переменных:

$$\frac{\sin\theta}{N} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial N}{\partial\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial\varphi^2}. \quad (13.12)$$

Левая и правая части уравнения (13.12) зависят от разных переменных и при этом равны между собой. Это возможно, если левая и правая части равны одной и той же постоянной, которую мы обозначим через m^2 :

$$\frac{\sin\theta}{N} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial N}{\partial\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta = m^2, \quad (13.13)$$

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial\varphi^2} = m^2. \quad (13.14)$$

Таким образом, имеем систему из четырех уравнений:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U) R - \frac{\lambda}{r^2} R = 0, \quad (I)$$

$$\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] Y = -\lambda Y, \quad (II)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial N}{\partial\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) N = 0, \quad (III)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial\varphi^2} + m^2 \Phi = 0. \quad (IV)$$

Решив эти уравнения, можно определить собственные значения энергии и соответствующие собственные функции.

2. Интегралы движения в поле центральных сил

В классической механике при движении в поле с центральной симметрией имеют место законы сохранения энергии, момента импульса и его проекции на ось z . Покажем, что в квантовой механике в случае центрально-симметричного поля выполняются те же самые законы сохранения.

Для того чтобы динамическая переменная сохранялась, необходимо, чтобы ее оператор коммутировал с гамильтонианом. Поскольку условие коммутации

$$\hat{H}\hat{H} - \hat{H}\hat{H} = 0 \quad (13.15)$$

автоматически выполняется, то имеет место закон сохранения энергии.

Оператор квадрата момента импульса в сферической системе координат (Приложение I) имеет вид

$$\hat{K}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] = -\hbar^2 \hat{\Lambda}, \quad (13.16)$$

где $\hat{\Lambda}$ есть оператор Лежандра

$$\hat{\Lambda} = \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]. \quad (13.17)$$

В этот оператор входят только угловые переменные θ , φ и операторы дифференцирования по этим переменным. Поэтому оператор \hat{K}^2 коммутирует с гамильтонианом:

$$\hat{H}\hat{K}^2 - \hat{K}^2\hat{H} = 0, \quad (13.18)$$

что приводит к закону сохранения момента импульса при движении в центрально-симметричном поле.

Оператор проекции момента импульса на ось z , произвольным образом ориентированную в пространстве, в сферической системе координат имеет вид (Приложение I)

$$\hat{K}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}. \quad (13.19)$$

Этот оператор, так же как и оператор \hat{K}^2 , коммутирует с гамильтонианом

$$\hat{H}\hat{K}_z - \hat{K}_z\hat{H} = 0, \quad (13.20)$$

что приводит к закону сохранения проекции момента импульса на ось z . Таким образом, в поле с центральной симметрией сохраняются три величины – энергия, квадрат момента K^2 и проекция момента K_z . Они являются интегралами квантовых уравнений движения. Необходимо будет определить собственные функции и собственные значения операторов этих сохраняющихся величин.

3. Собственные функции и собственные значения оператора момента импульса и его проекции. Пространственное квантование

Сначала найдем решение уравнения (IV). Это дифференциальное уравнение второго порядка. Его решением является функция

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}, \quad (13.21)$$

которая должна удовлетворять трем стандартным условиям: конечность, однозначность и непрерывность. Условие однозначности имеет вид:

$$\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi), \quad (13.22)$$

откуда следует, что

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)}.$$

Сократив выражение на общую экспоненту, получаем

$$1 = e^{im2\pi} = \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m.$$

Приравнивая вещественную часть к 1, а мнимую к нулю, находим, что

$$2\pi m = 2\pi \cdot \text{целое число}.$$

Отсюда находим возможные значения числа m :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Покажем, что функция $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$ является собственной функцией оператора проекции момента импульса на ось z . Действительно,

$$\hat{K}_z e^{im\varphi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{im\varphi} = m\hbar e^{im\varphi}.$$

Мы видим, что в состоянии $e^{im\varphi}$ оператор \hat{K}_z имеет определенное собственное значение:

$$\boxed{K_z = m\hbar}, \quad (13.23)$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm m_{max}$. Обозначая $m_{max} = \ell$, получаем возможные значения числа m :

$$\boxed{m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm \ell.} \quad (13.24)$$

Наличие верхней границы для m и проекции момента обусловлено тем, что $|K_z| \leq K$. Таким образом, возможно всего $N_\ell = (2\ell + 1)$ значений числа m и столько же различных проекций момента импульса на ось z . С учетом нормировочного множителя собственные функции оператора \hat{K}_z имеют вид

$$\boxed{\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi}}. \quad (13.25)$$

Амплитуда A определяется из условия нормировки

$$\int_0^{2\pi} \Psi_m^* \Psi_m d\varphi = 1. \quad (13.26)$$

С учетом (13.26) нормированные волновые функции записываются в виде

$$\boxed{\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}}. \quad (13.27)$$

Из (13.23) следует, что проекция момента импульса принимает дискретный набор значений, т.е. квантуется:

$$K_z = 0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \pm 3\hbar, \dots \pm l\hbar. \quad (13.28)$$

Остальные две проекции K_x и K_y оказываются неопределенными, поскольку операторы проекций момента не являются коммутирующими:

$$\begin{cases} \hat{K}_x \hat{K}_y - \hat{K}_y \hat{K}_x = i\hbar \hat{K}_z, \\ \hat{K}_y \hat{K}_z - \hat{K}_z \hat{K}_y = i\hbar \hat{K}_x, \\ \hat{K}_z \hat{K}_x - \hat{K}_x \hat{K}_z = i\hbar \hat{K}_y. \end{cases} \quad (13.29)$$

В отличие от теории Бора, где все три проекции момента строго определены и поэтому можно говорить об ориентации этого вектора в пространстве, в квантовой механике можно говорить только об ориентации вектора \vec{K} относительно оси z . Вектор момента импульса не может ориентироваться в пространстве произвольным образом. В соответствии с (13.28) его «разрешенные» положения соответствуют вполне определенным, дискретным значениям проекции момента на ось квантования, т.е. имеет место пространственное квантование момента импульса (рис. 3).

Вследствие неопределенности проекций K_x и K_y положение вектора момента импульса \vec{K} меняется так, как будто он вращается вокруг оси z . Избранные ориентации момента импульса можно наглядно представить с помощью определенно ориентированных в пространстве плоских боровских орбит. Поскольку $\vec{K} = [\vec{r}\vec{p}]$, вектор \vec{K} перпендикулярен плоскости электронной орбиты, в которой лежат вектора \vec{r} и \vec{p} (рис. 4, а). Вместе с изменением положения вектора момента импульса

меняется и ориентация боровских орбит. В результате мы имеем знакомую картинку (рис. 4, б), известную каждому физику.

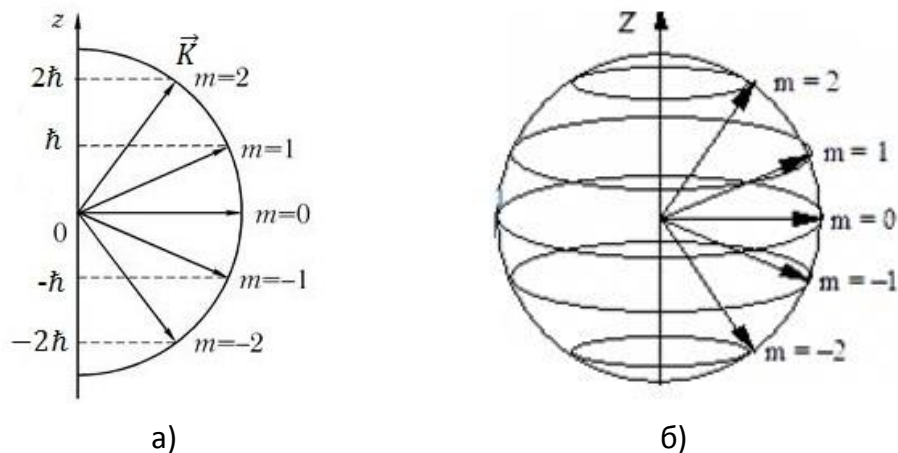


Рис. 3. Пространственное квантование момента импульса (а) и прецессия вектора \vec{K} вокруг оси z (б)

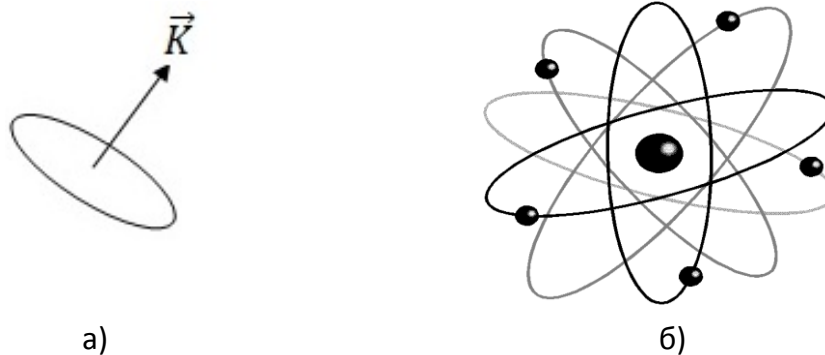


Рис. 4. Ориентация в пространстве плоских орбит в теории Бора

Для того, чтобы наглядно продемонстрировать эффект пространственного квантования, Моисей Соломонович использовал свою палочку, которая помогала ему передвигаться. Поворачивая ее под разными углами, он показывал разрешенные ориентации вектора \vec{K} относительно оси квантования.

Число m получило название «магнитное квантовое число». Причина такого названия заключается в следующем. Согласно теореме Ампера, известной из курса электродинамики, связь между магнитным и механическим моментом определяется равенством

$$\mu_z = \frac{e}{2m_0c} K_z. \quad (13.30)$$

Подставляя в эту формулу K_z из (13.23), получаем

$$\mu_z = \frac{e}{2m_0c} m\hbar.$$

Учитывая, что магнитный момент электрона есть магнетон Бора

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0c}, \quad (13.31)$$

получаем возможные значения проекции магнитного момента

$$\boxed{\mu_z = m\mu_B}. \quad (13.32)$$

Таким образом, магнитное квантовое число показывает, сколько магнетонов Бора содержится в магнитном моменте:

$$\mu_z = 0, \pm\mu_B, \pm 2\mu_B, \pm 3\mu_B, \dots$$

Согласно (II) и (13.16)

$$\hat{K}^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 \lambda Y(\theta, \varphi), \quad (13.33)$$

т.е. $Y(\theta, \varphi)$ есть собственная функция оператора \hat{K}^2 , $\hbar^2 \lambda$ – собственное значение этого оператора. Для определения собственных значений оператора \hat{K}^2 учтем, что все три проекции момента равноправны (их операторы коммутируют с оператором \hat{K}^2) и их средние значения одинаковы:

$$\overline{K_x^2} = \overline{K_y^2} = \overline{K_z^2} = \frac{1}{3} \overline{K^2}.$$

Поэтому

$$\overline{K^2} = 3\overline{K_z^2}. \quad (13.34)$$

По определению среднего значения

$$\overline{K_z^2} = \frac{\sum K_z^2}{N_\ell} = \frac{2 \sum_0^\ell m^2 \hbar^2}{2\ell + 1} = \frac{2\hbar^2}{2\ell + 1} \cdot \frac{\ell(\ell + 1)(2\ell + 1)}{6} = \frac{1}{3} \hbar^2 \ell(\ell + 1). \quad (13.35)$$

В состоянии, где имеется определенное собственное значение оператора \hat{K}^2

$$\overline{K^2} = \langle Y | \hat{K}^2 | Y \rangle = K^2,$$

поэтому из (13.34) и (13.35) следует, что

$$\boxed{K^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1)}. \quad (13.36)$$

Из (13.33) и (13.36) получаем, что

$$\lambda = \ell(\ell + 1). \quad (13.37)$$

Итак, квантуется не только проекция момента импульса на ось z , но и сам орбитальный момент:

$$\boxed{K = \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)}}, \quad (13.38)$$

где $\ell = 0, 1, 2, 3 \dots$ – орбитальное квантовое число. Такое название числа ℓ обусловлено тем, что в старой теории Бора-Зоммерфельда оно определяло при заданной энергии форму электронной орбиты.

Из (13.38) следует, что различным ℓ соответствуют состояния с различными моментами импульса. Т.е. квантовое число ℓ определяет не только орбитальный момент, но и орбитальные состояния. Они обозначаются малыми буквами латинского алфавита.

Таблица 1

Орбитальное квантовое число ℓ	Состояние	Магнитное квантовое число m	Число орбиталей с данным ℓ $N_\ell = (2\ell + 1)$
0	s	0	1
1	p	0, ± 1	3
2	d	0, $\pm 1, \pm 2$	5
3	f	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	7
4	g	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$	9
5	h	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5$	11
6	i	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \pm 6$	13
7	k	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \pm 6, \pm 7$	15

Буквенные обозначения состояний связаны с описанием спектральных линий в атомных спектрах: s (sharp) – резкая серия, p (principal) – главная, d (diffuse) – диффузная, f (fundamental) – фундаментальная.

Поскольку операторы \hat{K}^2 и \hat{K}_z коммутируют друг с другом

$$[\hat{K}^2, \hat{K}_z]_- = 0,$$

они имеют общие собственные функции:

$$\begin{cases} \hat{K}_z Y_{\ell, m} = m\hbar Y_{\ell, m} \\ \hat{K}^2 Y_{\ell, m} = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell, m} \end{cases}, \quad (13.39)$$

входящие в уравнение (II). Азимутальная часть, определяемая формулой (13.27), уже найдена. Теперь необходимо определить зависимость угловой функции от полярного угла θ . Для этого обратимся к уравнению (III), в котором λ определена формулой (13.37):

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{dN}{d\theta} \right) + \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] N = 0.$$

Путем введения новой переменной

$$x = \cos\theta,$$

преобразуем уравнение (III):

$$1) \quad \frac{dN}{d\theta} = \frac{dN}{dx} \frac{dx}{d\theta} = -\sin\theta \frac{dN}{dx},$$

$$2) \quad \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{dN}{d\theta} \right) = -\frac{d}{d\theta} \left(\sin^2\theta \frac{dN}{dx} \right) = \sin\theta \frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{dN}{dx} \right],$$

в результате будем иметь:

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{dN}{dx} \right] + \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] N = 0. \quad (13.40)$$

Мы получили уравнение следующего вида:

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] y = 0. \quad (13.41)$$

Как известно из курса «Математическая физика», этому дифференциальному уравнению удовлетворяют присоединенные полиномы Лежандра:

$$y = P_{\ell}^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_{\ell}(x), \quad (13.42)$$

где

$$m = 0, 1, 2, 3, \dots, \ell; \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Для вычисления присоединенного полинома Лежандра степени ℓ порядка m необходимо найти производную m -го порядка от полинома (многочлена) Лежандра $P_{\ell}(x)$. В свою очередь, полином Лежандра степени ℓ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \ell(\ell+1)y = 0 \quad (13.43)$$

и вычисляется по формуле Родрига:

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell. \quad (13.44)$$

Таким образом,

$$P_\ell^m(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}} (x^2 - 1)^\ell. \quad (13.45)$$

Согласно (13.24) магнитное квантовое число m принимает как положительные, так и отрицательные значения. Полагая $m = |m|$, перепишем формулу (13.45) в виде

$$P_\ell^m(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{\ell+|m|}}{dx^{\ell+|m|}} (x^2 - 1)^\ell. \quad (13.46)$$

При $m < 0$ решение не изменится (Приложение II). Таким образом,

$$N(\theta) = P_\ell^m(\cos\theta) = (\sin\theta)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_\ell(\cos\theta). \quad (13.47)$$

Значения нескольких первых полиномов Лежандра и присоединенных функций Лежандра приведены в таблице 2.

Таблица 2

ℓ	$ m $	$P_\ell(x)$	$P_\ell^m(x)$
0	0	1	1
1	0	x	x
	1		$\sqrt{1-x^2}$
2	0	$\frac{1}{2}(3x^2 - 1)$	$\frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
	1		$3x\sqrt{1-x^2}$
	2		$3(1-x^2)$
3	0	$\frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$	$\frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$
	1		$\frac{3}{2}(5x^2 - 1)\sqrt{1-x^2}$
	2		$15x(1-x^2)$
	3		$15(1-x^2)^{3/2}$

С учетом нормировочного множителя функцию $N(\theta)$ можно записать в виде

$$N(\theta) = C_{\ell,m} P_{\ell}^m(x), \quad (13.48)$$

где

$$C_{\ell,m} = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{2(\ell+m)!}}. \quad (13.49)$$

Тогда для угловой части волновой функции на основании (13.10), (13.27) и (13.48) будем иметь следующее выражение

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} P_{\ell}^m(\cos\theta) e^{im\varphi}. \quad (13.50)$$

Функции (13.50), являющиеся решением уравнения (II), называются сферическими функциями. Зная вид этих функций, можно установить распределение плотности вероятности по различным направлениям.

Однако использование формулы (13.50) оказывается не всегда удобным, особенно при больших значениях квантовых чисел ℓ и m . Поэтому рассмотрим другой способ вычисления сферических функций, основанный на последовательном понижении магнитного квантового числа при данном ℓ .

Одним из решений уравнений (13.39) является функция

$$\Psi_{\ell,\ell} = C_{\ell,\ell} (x + iy)^{\ell}, \quad (13.51)$$

соответствующая случаю $\ell = m$. Переходя к сферическим координатам, получаем

$$\Psi_{\ell,\ell} = C_{\ell,\ell} (r \sin \theta \cos \varphi + ir \sin \theta \sin \varphi)^{\ell} = C_{\ell,\ell} (r \sin \theta)^{\ell} e^{i\ell\varphi},$$

т.е. шаровую функцию

$$\Psi_{\ell,\ell} = r^{\ell} Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi), \quad (13.52)$$

где

$$Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) = C_{\ell,\ell} \sin^{\ell} \theta e^{i\ell\varphi}. \quad (13.53)$$

По этой формуле можно вычислить сферические функции, для которых $\ell = m$. Например, $Y_{0,0}$, $Y_{1,1}$, $Y_{2,2}$. В результате будем иметь:

- 1) $\ell = m = 0, Y_{0,0} = C_{0,0} = const.$
- 2) $\ell = m = 1, Y_{1,1} = C_{1,1} \sin \theta e^{i\varphi}.$

$$3) \quad \ell = m = 2, Y_{2,2} = C_{2,2} \sin^2 \theta e^{i2\varphi}.$$

Другие состояния, у которых $m < l$, можно вычислить, последовательно применяя оператор понижения проекции момента импульса. В сферической системе координат он имеет вид (Приложение I):

$$\hat{K}^- = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (13.54)$$

Тогда при $m = \ell - 1$ получим

$$Y_{\ell, \ell-1}(\theta, \varphi) = \hat{K}^- Y_{\ell, \ell}(\theta, \varphi),$$

т.е.

$$\boxed{Y_{\ell, \ell-1}(\theta, \varphi) = C_{\ell, \ell-1} \cos \theta \sin^{\ell-1} \theta e^{i(\ell-1)\varphi}}. \quad (13.55)$$

По этой формуле можно вычислить, например, состояния $Y_{1,0}$, $Y_{2,1}$, $Y_{3,2}$ и т.д.

Действительно:

$$1) \quad \ell = 1, m = 0, Y_{1,0} = C_{1,0} \cos \theta.$$

$$2) \quad \ell = 2, m = 1, Y_{2,1} = C_{2,1} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}.$$

Состояния, для которых $m = \ell - 2$, можно получить при действии оператора \hat{K}^- на $Y_{\ell, \ell-1}$:

$$Y_{\ell, \ell-2}(\theta, \varphi) = \hat{K}^- Y_{\ell, \ell-1}(\theta, \varphi),$$

в результате получим

$$\boxed{Y_{\ell, \ell-2}(\theta, \varphi) = C_{\ell, \ell-2} \sin^{\ell-2} \theta [1 - (2\ell - 1) \cos^2 \theta] e^{i(\ell-2)\varphi}}. \quad (13.56)$$

Например, при $\ell = 2, m = 0$ получим $Y_{2,0} = C_{2,0} (1 - 3 \cos^2 \theta)$.

В состояниях с отрицательными значениями магнитного квантового числа меняется знак экспоненциального множителя. Нетрудно убедиться, что сферические функции, рассчитанные по формулам (13.53), (13.55) и (13.56), полностью совпадают с функциями, вычисленными по формуле (13.50).

Коэффициенты $C_{\ell, m}$ определяются из условия нормировки

$$\boxed{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{\ell, m}|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1}. \quad (13.57)$$

Поскольку $|Y_{\ell, m}|^2 \neq f(\varphi)$, то (13.57) принимает более простой вид

$$2\pi \int_{\pi}^0 |Y_{\ell,m}|^2 d(\cos\theta) = 1. \quad (13.58)$$

Подставляя сюда конкретную угловую плотность вероятности, можно определить нормировочную константу для того или иного состояния.

4. Распределение плотности вероятности по углам. Полярные диаграммы

Вероятность нахождения электрона в элементе телесного угла $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ определяется выражением

$$dW(\theta, \varphi) = |Y_{\ell,m}|^2 \sin\theta d\theta d\varphi, \quad (13.59)$$

где $|Y_{\ell,m}|^2$ есть угловая часть плотности вероятности. Из (13.50) следует, что плотность вероятности не зависит от угла φ и определяется формулой

$$|Y_{\ell,m}|^2 = C_{\ell,m}^2 [P_{\ell}^m(\cos\theta)]^2. \quad (13.60)$$

Следовательно, распределение вероятности по углам обладает симметрией тела вращения относительно оси z .

Угловое распределение плотности вероятности можно наглядно представить с помощью полярных диаграмм, используя полярную систему координат. По радиусу-вектору, проведенному под углом θ к оси z , откладывается величина плотности вероятности. Чем больше плотность вероятности, тем дальше оказывается точка от начала координат. Соединив точки, полученные для каждого угла θ , будем иметь распределение плотности вероятности по углам. Для получения пространственного образа необходимо вращать график вокруг оси z .

Определим угловые плотности вероятности для нескольких низших состояний.

1) $\ell = m = 0$, $|Y_{0,0}|^2 = C_{0,0}^2 = const$, т.е. плотность вероятности не зависит от угла θ . Такое состояние, обладающее сферической симметрией, называется s -состоянием. В этом состоянии момент импульса и его проекция равны нулю: $K = 0, K_z = 0$. Никакой аналогии с теорией Бора s -состояние не имеет.

Для установления окончательного вида $|Y_{0,0}|^2$ воспользуемся условием нормировки (13.57). Будем иметь:

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{0,0}|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1,$$

т.е.

$$-2\pi C_{0,0}^2 \int_0^{\pi} d\cos \theta = 1,$$

откуда следует, что $C_{0,0}^2 = \frac{1}{4\pi}$. Поэтому

$$|Y_{0,0}|^2 = \frac{1}{4\pi}. \quad (13.61)$$

В случае s -состояния частица с равной вероятностью находится в любой точке на поверхности сферы радиусом $\frac{1}{4\pi}$ (рис. 5).

2) Состояние с $\ell = 1$ называется p -состоянием ($K = \hbar\sqrt{2}$). Поскольку $m = 0, +1, -1$, имеются три возможные проекции момента $K_z = 0, \hbar, -\hbar$. При $m = 0$ плотность вероятности определяется выражением:

$$|Y_{1,0}|^2 = C_{1,0}^2 \cos^2 \theta, \quad (13.62)$$

из которого следует, что с максимальной вероятностью частица находится на полюсах ($\theta = 0, \pi$), вместе с тем имеется отличная от нуля вероятность и для других углов. Например, вдоль направления $\theta = \pi/4$ вероятность нахождения частицы в 2 раза меньше, чем вдоль полярной оси, под углом $\theta = \pi/3$ вероятность меньше в 4 раза. На экваторе ($\theta = \pi/2$) вероятность нахождения частицы равна нулю. Таким образом, нет никаких плоских орбит, которые были в теории Бора, есть только «размытое» соответствие с ориентацией плоских боровских орбит.

Если $m = 1$, угловая плотность вероятности имеет вид:

$$|Y_{1,1}|^2 = C_{1,1}^2 \sin^2 \theta. \quad (13.63)$$

В этом случае электрон с наибольшей вероятностью находится на экваторе, а вдоль полярной оси вероятность нахождения электрона равна нулю. Такое же угловое распределение имеет место в случае $m = -1$:

$$|Y_{1,-1}|^2 = C_{1,1}^2 \sin^2 \theta. \quad (13.64)$$

Нормировочные множители находятся из условия нормировки (13.57).

Окончательно получим:

$$|Y_{1,0}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta, |Y_{1,-1}|^2 = |Y_{1,1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta. \quad (13.65)$$

В отличие от s -состояния, p -состояние имеет ярко выраженную угловую зависимость. Графики распределения плотности вероятности по углам имеют форму гантелей, ориентированных в пространстве под углом 90° друг к другу (рис. 5).

3) Состояние с $\ell = 2$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2$) называется d -состоянием ($K = \hbar\sqrt{6}$). d -орбитали имеют пять вариантов ориентации в пространстве (рис. 5). Нормированные плотности вероятности для d -состояния имеют вид:

$$|Y_{2,0}|^2 = \frac{5}{16\pi} (3\cos^2 \theta - 1)^2, \quad (13.66)$$

$$|Y_{2,1}|^2 = |Y_{2,-1}|^2 = \frac{15}{8\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta, \quad (13.67)$$

$$|Y_{2,2}|^2 = |Y_{2,-2}|^2 = \frac{15}{32\pi} \sin^2 \theta. \quad (13.68)$$

Из (13.66) – (13.68) видно, что в состоянии $Y_{2,0}$ вероятность нахождения электрона вдоль полярной оси ($\theta = 0$) в 4 раза превосходит вероятность нахождения его на экваторе (под углом 90° к оси z). В состояниях $Y_{2,1}$ и $Y_{2,-1}$ наибольшая вероятность нахождения микрочастицы соответствует четырем направлениям, соответствующим диагоналям квадрата: $\theta = \pm \pi/4, \pm(\pi/4 + \pi/2)$. В состояниях $Y_{2,2}$ и $Y_{2,-2}$ распределение вероятности напоминает картину p -состояния для случаев $Y_{1,1}$ и $Y_{1,-1}$, вытянутую вдоль экватора. Только в случае d -состояния она является более сплюсненной, т.е. электронное облако все больше концентрируется вдоль направления, соответствующего плоскости боровской орбиты.

Из рис. 5 видно, что с ростом орбитального квантового числа ℓ наблюдается улучшение соответствия с теорией Бора. Для s -состояния никакого соответствия нет. При увеличении ℓ полярная диаграмма становится все более сплюсненной.

Вероятность нахождения частицы все больше концентрируется вблизи плоскости ориентированной боровской орбиты, так что наибольшая вероятность соответствует ориентации плоской орбиты. И во всех случаях наблюдается размытость положения частицы. Если говорить об электроны, то получится размытое изображение электронного облака (вспомним, что плотность электрического заряда есть произведение заряда на плотность вероятности: $\rho_e = ew$).

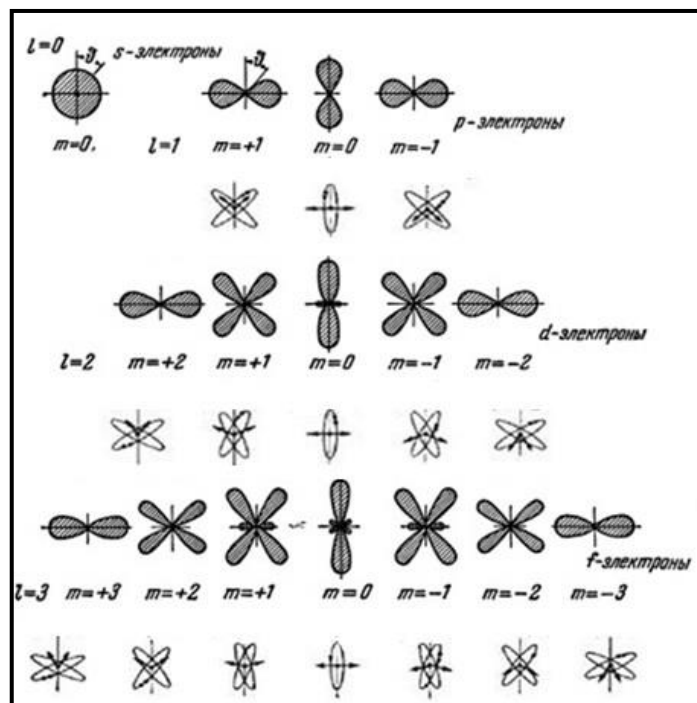


Рис. 5. Полярные диаграммы плотностей вероятности и пространственное квантование

Направленная плотность вероятности приводит к направленной валентности, а значит, и к направленной химической связи. Наряду с «чистыми» состояниями (s, p, d, f и т.д.) важное значение имеет учет их гибридизации – смешивания состояний, которое позволяет объяснить электронное строение молекул и их геометрическую структуру. Например, при sp^3 -гибридизации происходит смешивание одной s- и трех p-орбиталей, в результате чего образуются четыре равноценные по форме и энергии sp^3 -гибридные орбитали. Угол между осями, направленными к вершинам тетраэдра, приближённо равен $109^\circ 28'$, что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов. Рис. 6 иллюстрирует sp^3 -гибридизацию на примере молекулы метана. Этот же тип гибридизации характерен для алмаза – одной из аллотропных модификаций углерода.

В заключение обсуждения угловой части волновой функции приведем таблицу нормированных угловых функций и плотностей вероятности для s, p, d- и f-состояний. Как видно из таблицы 3, s-состояние является невырожденным: при $l = 0$ имеется только одно значение магнитного квантового числа $m = 0$ и одно значение

проекции момента импульса на ось z. p-состояние является трехкратно вырожденным по магнитному квантовому числу: значению $\ell = 1$ соответствуют три разных значения $m = 0, \pm 1$, т.е. три проекции момента на ось z. Кратность вырождения d- и f-состояний соответственно равна 5 и 7.

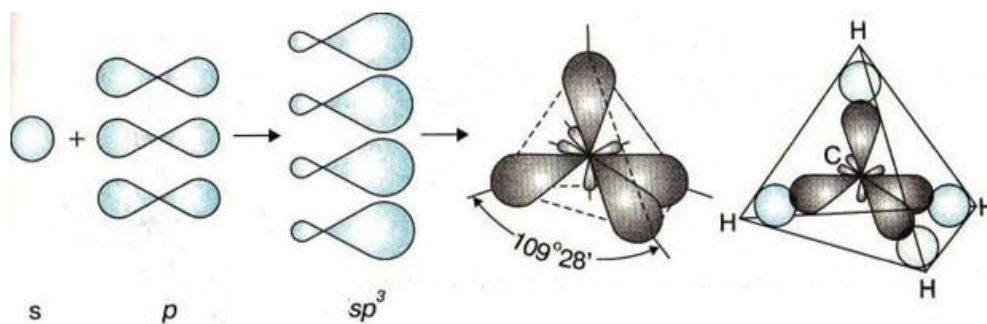


Рис. 6. sp^3 -гибридизация орбиталей атома углерода и строение молекулы метана

Таблица 3

Состояние	ℓ	m	$Y_{\ell,m}$	$ Y_{\ell,m} ^2$	K	K_z
s	0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\frac{1}{4\pi}$	0	0
p	1	1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$	$\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$	$\sqrt{2}\hbar$	\hbar
		0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$\frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$	$\sqrt{2}\hbar$	0
		-1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$	$\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$	$\sqrt{2}\hbar$	$-\hbar$
d	2	2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{i2\varphi}$	$\frac{15}{32\pi} \sin^4 \theta$	$\sqrt{6}\hbar$	$2\hbar$
		1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$	$\frac{15}{8\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta$	$\sqrt{6}\hbar$	\hbar
		0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$	$\frac{5}{16\pi} (3\cos^2 \theta - 1)^2$	$\sqrt{6}\hbar$	0
		-1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$	$\frac{15}{8\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta$	$\sqrt{6}\hbar$	$-\hbar$
		-2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-i2\varphi}$	$\frac{15}{32\pi} \sin^4 \theta$	$\sqrt{6}\hbar$	$-2\hbar$
f	3	3	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{i3\varphi}$	$\frac{35}{64\pi} \sin^6 \theta$	$\sqrt{12}\hbar$	$3\hbar$
		2	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{i2\varphi}$	$\frac{105}{32\pi} \sin^4 \theta \cos^2 \theta$	$\sqrt{12}\hbar$	$2\hbar$
		1	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5\cos^2 \theta - 1) e^{i\varphi}$	$\frac{21}{64\pi} \sin^2 \theta (5\cos^2 \theta - 1)^2$	$\sqrt{12}\hbar$	\hbar
		0	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5\cos^3 \theta - 3\cos \theta)$	$\frac{7}{16\pi} (5\cos^3 \theta - 3\cos \theta)^2$	$\sqrt{12}\hbar$	0
		-1	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5\cos^2 \theta - 1) e^{-i\varphi}$	$\frac{21}{64\pi} \sin^2 \theta (5\cos^2 \theta - 1)^2$	$\sqrt{12}\hbar$	$-\hbar$
		-2	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{-i2\varphi}$	$\frac{105}{32\pi} \sin^4 \theta \cos^2 \theta$	$\sqrt{12}\hbar$	$-2\hbar$
		-3	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{-i3\varphi}$	$\frac{35}{64\pi} \sin^6 \theta$	$\sqrt{12}\hbar$	$-3\hbar$

Лекция 14. Теория водородоподобного атома

1. Радиальная функция и уровни энергии водородоподобного атома

Частным случаем движения частицы в поле центральных сил является движение электрона в кулоновском поле атомного ядра. Простейшей атомной системой такого рода является атом водорода, а также водородоподобный атом, вокруг ядра которого движется один электрон. По существу задача о движении электрона в водородоподобном атоме является обобщением классической задачи Кеплера о движении планеты вокруг Солнца. Эта задача допускает точное решение, и ее результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными (например, со спектрами излучения атомов).

Потенциальная энергия электрона, движущегося в кулоновском поле атомного ядра с зарядом $+Ze$, имеет вид

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (14.1)$$

Подставляя это выражение в радиальное уравнение Шрёдингера (I)

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U)R - \frac{\lambda}{r^2} R = 0,$$

получаем с учетом (13.37) следующее уравнение:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left\{ E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m_0 r^2} \right\} R = 0. \quad (14.2)$$

Введем эффективную потенциальную энергию электрона

$$U_{\text{эфф}} = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m_0 r^2}, \quad (14.3)$$

график которой представлен на рис. 7. Первый член в (14.3) обусловлен кулоновским взаимодействием электрона с ядром, второй – центробежными силами инерции. Т.е. радиальную часть движения электрона в центрально-симметричном поле можно рассматривать как одномерное движение в поле с эффективным потенциалом, так же, как и в классической механике. Из графика $U_{\text{эфф}}(r)$ видно, что при достаточно больших r в (14.3) преобладает первый член, $U_{\text{эфф}} < 0$ и при $r \rightarrow \infty$ стремится к нулю. При малых r преобладает второй член и $U_{\text{эфф}} > 0$.

Если полная энергия электрона отрицательна $E < 0$, то движение будет происходить в потенциальной яме, в области, ограниченной потенциальными барьерами (классическим аналогом являются эллиптические орбиты). В этой области движение будет финитным, а значения энергии – квантованными. При $E > 0$ движение будет ограничено только с одной стороны потенциальным барьером, а при больших r становится инфинитным. Поэтому никакого квантования энергии не будет (классический аналог – движение по гиперболическим орбитам). Далее мы будем рассматривать только случай $E < 0$.

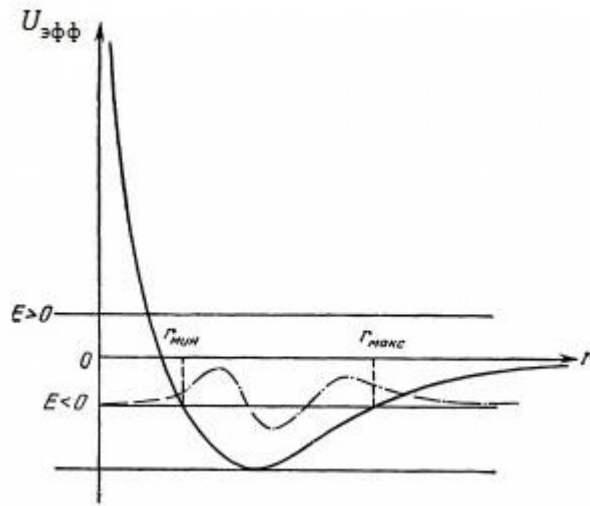


Рис. 7. График зависимости эффективной потенциальной энергии от расстояния.
Пунктирная кривая показывает ход волновой функции

Введем следующие обозначения:

$$\beta = \frac{2m_0E}{\hbar^2}, \quad \alpha = \frac{m_0Ze^2}{\hbar^2}. \quad (14.4)$$

Тогда уравнение (I) примет вид

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \beta R + \frac{\alpha}{r} R - \frac{\lambda}{r^2} R = 0. \quad (I')$$

Сначала найдем асимптотическое решение при $r \rightarrow \infty$. В этом случае уравнение (I') переходит в уравнение

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \beta R = 0, \quad (14.5)$$

решением которого является функция $R_\infty = e^{\pm\sqrt{-\beta}r}$. Чтобы радиальная функция удовлетворяла условию конечности, необходимо оставить только знак минус в экспоненте, т.е.

$$R_\infty = e^{-\sqrt{-\beta}r}. \quad (14.6)$$

В другом предельном случае, когда $r \rightarrow 0$, уравнение (I') будет иметь вид

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} R = 0. \quad (14.7)$$

Его решением (с точностью до коэффициента, который можно включить в нормировочный множитель) является

$$R_0 = r^\gamma. \quad (14.8)$$

Подставляя (14.8) в (14.7), получим следующее уравнение для определения γ :

$$\gamma^2 + \gamma - \ell(\ell+1) = 0.$$

Это уравнение имеет два решения

$$\gamma = \begin{cases} \ell \\ -(\ell+1) \end{cases}.$$

Второе решение приводит к расходимости радиальной функции при $r \rightarrow 0$:

$$R_0 = \frac{1}{r^{(\ell+1)}} \rightarrow \infty,$$

поэтому его надо отбросить. А первое решение обеспечивает конечность волновой функции на малых расстояниях от центра атома, поэтому его следует сохранить. Таким образом, $\gamma = \ell$, следовательно,

$$R_0 = r^\ell. \quad (14.9)$$

Теперь необходимо «сшить» решения в нуле и на бесконечности, определяемые формулами (14.6) и (14.9). Общее решение уравнения (I') выберем в виде произведения

$$R = R_0 \cdot f \cdot R_\infty, \quad (14.10)$$

где неизвестная функция f должна представлять собой некоторый конечный полином степени n_r :

$$f = \sum_{k=0}^{n_r} a_k r^k. \quad (14.11)$$

Вычислим первую и вторую производные от функции (14.10):

$$\frac{\partial R}{\partial r} = (r^\ell f' + \ell r^{\ell-1} f - \sqrt{-\beta} r^\ell f) e^{-\sqrt{-\beta} r}, \quad (14.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = & [r^\ell f'' + 2\ell r^{\ell-1} f' - \sqrt{-\beta} r^\ell f' - \sqrt{-\beta} \ell r^{\ell-1} f + \ell(\ell-1)r^{\ell-2} f \\ & - \sqrt{-\beta} (r^\ell f' + \ell r^{\ell-1} f - \sqrt{-\beta} r^\ell f)] e^{-\sqrt{-\beta} r}. \end{aligned} \quad (14.13)$$

Подставляя (14.12) и (14.13) в (I'), получаем уравнение

$$f'' + 2[(\ell+1)r^{-1} - \sqrt{-\beta}]f' + 2[\alpha - \sqrt{-\beta}(\ell+1)]r^{-1}f = 0. \quad (14.14)$$

Найдем первую и вторую производные от функции (14.11)

$$f' = \sum_{k=0}^{n_r} a_k k r^{k-1}, \quad f'' = \sum_{k=0}^{n_r} a_k k(k-1) r^{k-2}$$

и подставим их в (14.14). После умножения обеих частей получившегося уравнения на r будем иметь

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^{n_r} a_k k(k-1) r^{k-1} + 2(\ell+1) \sum_{k=0}^{n_r} a_k k r^{k-1} \\ & + 2 \sum_{k=0}^{n_r} a_k r^k [\alpha - \sqrt{-\beta}(\ell+1+k)] = 0. \end{aligned} \quad (14.15)$$

Суммы в (14.15) являются независимыми, поэтому в первом и втором слагаемых совершим переход $k \rightarrow k+1$, тогда получим

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^{n_r} a_{k+1} [(k+1)k + 2(\ell+1)(k+1)] r^k \\ & + 2 \sum_{k=0}^{n_r} a_k [\alpha - \sqrt{-\beta}(\ell+1+k)] r^k = 0, \end{aligned} \quad (14.16)$$

или

$$\sum_{k=0}^{n_r} \{a_{k+1} [(k+1)k + 2(\ell+1)(k+1)] + 2a_k [\alpha - \sqrt{-\beta} (\ell+1+k)]\} r^k = 0.$$

Это уравнение удовлетворяется при любом r , если выражение, стоящее в фигурных скобках, обращается в нуль. Таким образом, получаем рекуррентную формулу, связывающую между собой коэффициенты a_{k+1} и a_k :

$$a_{k+1} = \frac{2[\sqrt{-\beta} (\ell+1+k) - \alpha]}{(k+1)[2(\ell+1) + k]} a_k. \quad (14.17)$$

Поскольку полином (14.11) является конечным, необходимо наложить условие обрыва этого степенного ряда: $k_{max} = n_r, a_{n_r} \neq 0, a_{n_r+1} = 0$. Поэтому из (14.17) будем иметь:

$$\sqrt{-\beta} (\ell+1+n_r) - \alpha = 0,$$

т.е.

$$\frac{\alpha}{\sqrt{-\beta}} = (\ell+1+n_r). \quad (14.18)$$

Поскольку числа ℓ и n_r принимают целые положительные значения (включая нуль)

$$\begin{aligned} \ell &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ n_r &= 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (14.19)$$

то сумма $(\ell+1+n_r)$ также является целым числом. Обозначим его через n . Подставляя в (14.18) выражения для α и β из (14.4), получим энергетический спектр водородоподобного атома

$$E_n = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2}, \quad (14.20)$$

который полностью (!) совпадает с формулой (3.24), полученной в теории Бора. Гениальная интуиция Нильса Бора позволила установить правильную формулу для уровней энергии водородоподобного атома в то время, когда еще не были известны волновые свойства микрообъектов. Однако, в отличие от теории Бора, здесь эта формула получена без введения каких-либо новых гипотез или постулатов, путем последовательного решения уравнения Шрёдингера.

Новое квантовое число

$$\boxed{n = n_r + \ell + 1}, \quad (14.21)$$

определяющее уровни энергии электрона в водородоподобном атоме, называется главным квантовым числом

$$\boxed{n = 0, 1, 2, 3, \dots}, \quad (14.22)$$

а число n_r называется радиальным квантовым числом.

Формула (14.21) позволяет установить верхнюю границу для орбитального квантового числа. Согласно (14.21)

$$\ell = n - n_r - 1,$$

откуда с учетом (14.19) следует, что $\ell_{max} = n - 1$ при $n_r = 0$. Таким образом,

$$\boxed{\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1}. \quad (14.23)$$

Для определения окончательного вида радиальных волновых функций (14.10) вернемся к уравнению (14.14). Умножив его на r , будем иметь

$$rf'' + 2[(\ell + 1) - \sqrt{-\beta} r]f' + 2[\alpha - \sqrt{-\beta} (\ell + 1)]f = 0. \quad (14.24)$$

Сделаем замену переменной

$$x = 2\sqrt{-\beta} r, \quad (14.25)$$

затем вычислим первую и вторую производные:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial r} &= \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r} = 2\sqrt{-\beta} f'_x, \\ \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r} 2\sqrt{-\beta} f'_x = (2\sqrt{-\beta})^2 f''_x. \end{aligned}$$

Подставив эти выражения в (14.24), после сокращения на $x/2\sqrt{-\beta}$ получим следующее уравнение:

$$xf''_x + [2(\ell + 1) - x]f'_x + \left[\frac{\alpha}{\sqrt{-\beta}} - (\ell + 1) \right] f = 0. \quad (14.26)$$

Введем обозначение:

$$2\ell + 1 = s.$$

Тогда уравнение (14.26) примет вид

$$xf''_x + [s + 1 - x]f'_x + [n - \ell - 1]f = 0.$$

Учитывая, что

$$n_r = n - \ell - 1, \quad (14.27)$$

приходим к уравнению

$$x f_x'' + [s + 1 - x] f_x' + n_r f = 0. \quad (14.28)$$

Сравним (14.28) с уравнением для обобщенных полиномов Лагерра, которое известно из курса «Математическая физика»:

$$x(L_{n_r}^s)'' + [s + 1 - x](L_{n_r}^s)' + n_r L_{n_r}^s = 0. \quad (14.29)$$

Из сравнения (14.28) и (14.29) следует, что степенной ряд f совпадает с обобщенным полиномом Лагерра $L_{n_r}^s$ порядка n_r , который может быть представлен в замкнутой форме:

$$L_{n_r}^s = e^r r^{-s} \frac{d^{n_r}}{dx^{n_r}} (e^{-r} r^{n_r+s}) = e^r r^{-(2\ell+1)} \frac{d^{n-\ell-1}}{dx^{n-\ell-1}} (e^{-r} r^{n+\ell}). \quad (14.30)$$

Таким образом, для радиальной функции $R_{n\ell}(r)$ окончательно имеем:

$$R_{n\ell}(r) = C_{n\ell} r^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(r) e^{-\frac{Z}{na}r}, \quad (14.31)$$

или

$$R_{n\ell}(r) = C_{n\ell} r^\ell \sum_{k=0}^{n_r} a_k r^k e^{-\frac{Z}{na}r}, \quad (14.32)$$

где

$$a = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} \quad (14.33)$$

есть радиус первой боровской орбиты (боровский радиус). Коэффициент $C_{n\ell}$ вычисляется из условия нормировки и определяется выражением

$$C_{n\ell} = \left(\frac{Z}{na}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{4}{n(n-\ell-1)!(n+\ell)!}}. \quad (14.34)$$

Наиболее простой вид радиальная функция (14.32) приобретает в случае, когда $n_r = 0$ (аналог круговых орбит в теории Бора) и полином Лагерра $L(r) = 1$. Действительно, в этом случае имеем (без учета нормировочного множителя):

$$1) n = 1, \ell = 0,$$

$$R_{10} = r^0 \sum_{k=0}^{1-0-1} a_k r^k e^{-\frac{Z}{a}r} = a_0 e^{-\frac{Z}{a}r} = \text{const} \cdot e^{-\frac{Z}{a}r}.$$

$$2) n = 2, \ell = 1,$$

$$R_{21} = r^1 \sum_{k=0}^{2-1-1} a_k r^k e^{-\frac{Z}{2a}r} = a_0 r e^{-\frac{Z}{2a}r} = \text{const} \cdot r e^{-\frac{Z}{2a}r}.$$

$$3) n = 3, \ell = 2,$$

$$R_{32} = r^2 \sum_{k=0}^{3-2-1} a_k r^k e^{-\frac{Z}{3a}r} = a_0 r^2 e^{-\frac{Z}{3a}r} = \text{const} \cdot r^2 e^{-\frac{Z}{3a}r}.$$

Из полученных выражений видно, что радиальная функция в пределах атома нигде не обращается в нуль, кроме точки $r = 0$. При $n_r \neq 0$ ситуация изменится: обобщенный полином Лагерра будет отличен от единицы и радиальная функция $R_{n\ell}(r)$ приобретает нули, число которых совпадает со значением радиального квантового числа. Например, при $n_r = 1$ радиальная функция обратится в нуль один раз, при $n_r = 2$ – два раза, при $n_r = 3$ – три раза и т.д. Таким образом, радиальное квантовое число показывает число нулей радиальной волновой функции.

При вычислениях в кулоновском поле удобно воспользоваться кулоновой единицей длины, равной

$$\frac{\hbar^2}{m_0 Z e^2} = \frac{\hbar^2}{m_0 \alpha} = \frac{a}{Z}. \quad (14.35)$$

Несколько первых функций $R_{n\ell}(r)$, выраженных через (14.35), приведены в таблице 4.

С учетом угловой части (13.50) и радиальной части (14.31) можно записать окончательное решение уравнения Шрёдингера (без учета нормировочного множителя):

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = r^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(r) e^{-\frac{Z}{na}r} P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad (14.36)$$

или

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = r^\ell \sum_{k=0}^{n-\ell-1} a_k r^k e^{-\frac{Z}{na}r} P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\varphi}. \quad (14.37)$$

Таблица 4

n	ℓ	$R_{n\ell}(r)$
1	0	$R_{10} = 2 e^{-r}$
2	0	$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{r}{2}} \left(1 - \frac{r}{2}\right)$
	1	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-\frac{r}{2}}$
3	0	$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}} e^{-\frac{r}{3}} \left(1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2\right)$
	1	$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}} e^{-\frac{r}{3}} r \left(1 - \frac{r}{6}\right)$
	2	$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} e^{-\frac{r}{3}} r^2$

2. Радиальная плотность вероятности

Вероятность нахождения электрона в элементе объема dV определяется выражением

$$dW = w_r dV,$$

где

$$w_r = |R_{n\ell}(r)|^2. \quad (14.38)$$

Учитывая, что элемент объема в сферической системе координат определяется формулой (13.2), получим

$$dW = |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr. \quad (14.39)$$

После интегрирования по θ и φ будем иметь

$$dW = 4\pi |R_{n\ell}(r)|^2 r^2. \quad (14.40)$$

Поэтому распределение плотности вероятности $D(r)$ по радиусу (т.е. радиальная плотность вероятности) определяется формулой

$$D(r) = 4\pi r^2 R_{n\ell}^2. \quad (14.41)$$

С помощью этой формулы можно определить вероятность обнаружения электрона, находящегося в различных квантовых состояниях, на том или ином расстоянии r от ядра.

В случае круговых орбит, когда радиальное квантовое число n_r равно нулю, а орбитальное число $\ell = n - 1$, из (14.41) следует

$$D(r) = 4\pi r^2 R_{n,n-1}^2. \quad (14.42)$$

Рассмотрим случай $Z = 1$, $n = 1$, $\ell = 0$ (атом водорода в основном состоянии). Будем иметь:

$$\begin{aligned} R_{10}^2 &= \text{const} e^{-\frac{2r}{a}}, \\ D_1 &= \text{const} e^{-\frac{2r}{a}} r^2. \end{aligned} \quad (14.43)$$

Из (14.43) следует, что распределение плотности вероятности D_1 по радиусу определяется произведением двух множителей: экспоненциально убывающего с ростом r и квадратичного (веточка параболы). Поэтому в целом получится кривая с максимумом. Расстояние, на котором функция (14.43) достигает наибольшего значения, найдется из условия экстремума:

$$\frac{\partial D_1}{\partial r} = 0, \quad (14.44)$$

т.е.

$$-\frac{2}{a} e^{-\frac{2r}{a}} r^2 + 2r e^{-\frac{2r}{a}} = 0.$$

В результате получим

$$r_1 = a. \quad (14.45)$$

Таким образом, с наибольшей вероятностью электрон находится на расстоянии от ядра, соответствующем радиусу первой боровской орбиты. Вместе с тем, как видно из рис. 8, имеется отличная от нуля вероятность нахождения электрона и в других точках пространства.

Для случая $n = 2$, $\ell = 1$, соответственно, получим

$$D_2 = \text{const} e^{-\frac{r}{a}} r^4. \quad (14.46)$$

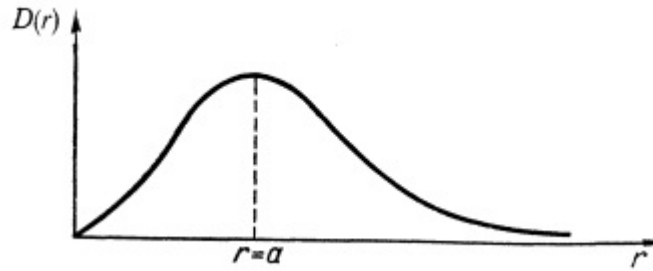


Рис. 8. Распределение радиальной плотности вероятности для основного состояния в атоме водорода

Расстояние r от ядра, при котором эта функция достигает максимального значения, равно

$$r_2 = 4a. \quad (14.47)$$

Для любого n расстояние, соответствующее максимальной вероятности местонахождения электрона, определится из условия экстремума, аналогичного (14.44):

$$\left(\frac{\partial D(r)}{\partial r}\right)_{r=r_n} = 0, \quad (14.48)$$

из которого следует, что

$$\boxed{r_n = n^2 a}. \quad (14.49)$$

Таким образом, для круговых орбит выполняется закономерность, установленная еще в теории Бора. Однако формула (14.49) только внешне совпадает с формулой Бора. В отличие от боровской теории, в волновой механике электрон не имеет определенной траектории, и соотношение (14.49) предсказывает только наиболее вероятное значение координаты электрона. Здесь мы снова восхищаемся гениальной интуицией Бора: электрон с наибольшей вероятностью находится там, где Бор предсказал стационарные орбиты.

На рис. 9 представлено распределение радиальной плотности вероятности для нескольких низших состояний. Кривые D_{10} ($n = 1, \ell = 0$), D_{21} ($n = 2, \ell = 1$), D_{32} ($n = 3, \ell = 2$) имеют только один максимум и нигде не обращаются в нуль (кроме точек $r = 0, r = \infty$). Они соответствуют круговым боровским орбитам. В случае эллиптических орбит число узлов $D(r)$ совпадает со значением радиального квантового числа ($n_r \neq 0$), и имеется несколько максимумов плотности вероятности (рис. 9).

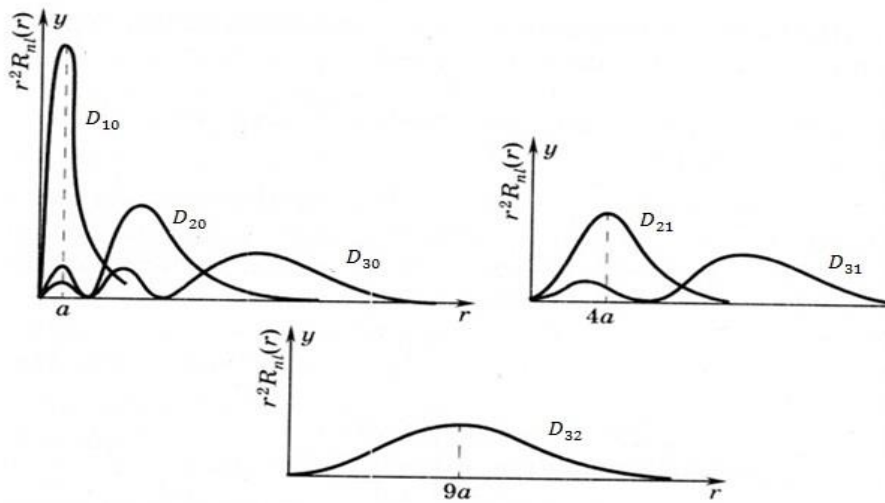


Рис. 9. Распределение плотности вероятности по радиусу

Во всех случаях радиальная плотность вероятности быстро спадает на расстояниях порядка na/Z . Следовательно, эта величина характеризует размеры атома, поскольку вероятность обнаружить электрон на расстояниях, превышающих na/Z , очень мала.

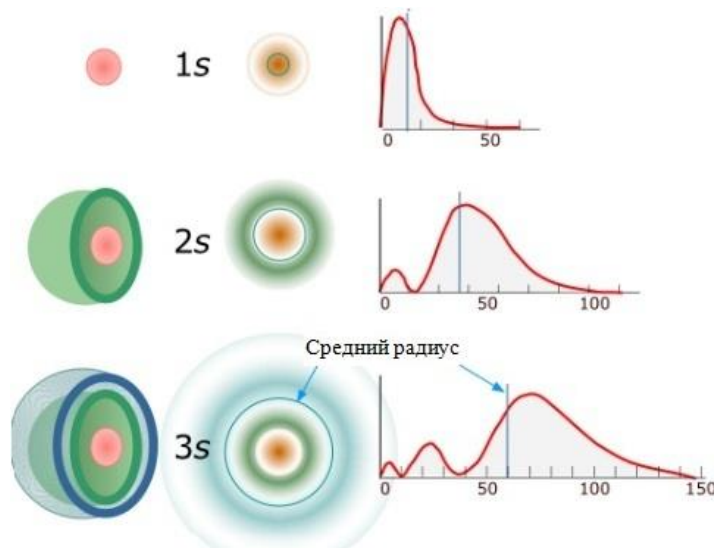


Рис. 10. Сравнение радиальной плотности вероятности в состояниях с одинаковым $\ell = 0$, но разными n

Рис. 11 показывает «размытое» соответствие с классическими орбитами.

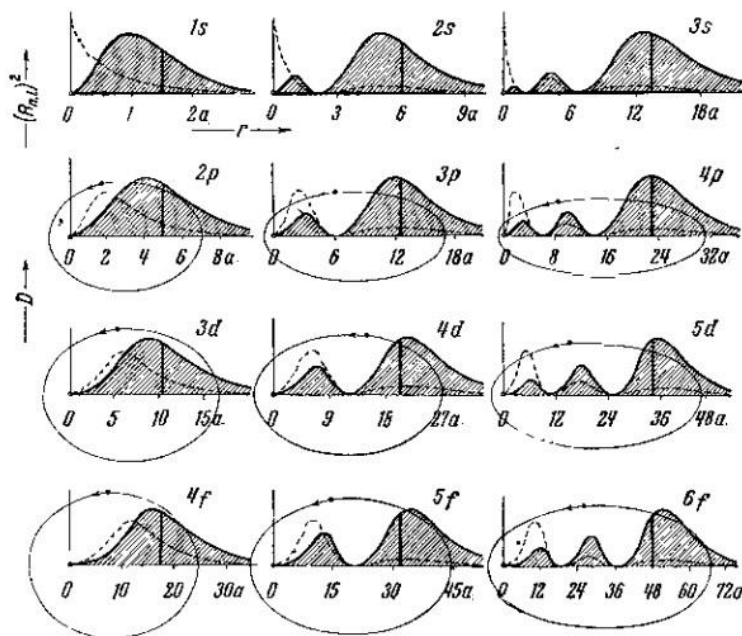


Рис. 11. Графики распределения плотности вероятности $D(r)$ по радиусу для различных состояний водородоподобного атома

Первый столбец дает аналогию с круговыми орбитами, второй и третий – с эллиптическими. Пунктиром показан ход функции R_{nl}^2 . Жирная вертикальная линия соответствует среднему значению величины $\overline{R_{nl}^2}$.

Для получения полной пространственной картины необходимо учесть также угловую часть плотности вероятности. Фотографии электронного облака для различных состояний водородоподобного атома представлены на рис. 12. Чтобы понять смысл этих картинок, достаточно представить себе движущийся электрон, который чаще всего окажется в тех точках пространства, где вероятность его нахождения наибольшая. Если сделать фотографию с достаточно продолжительной экспозицией, то получится размазанное изображение, соответствующее одной из картин рис. 12. Поскольку средняя плотность заряда в данной точке пространства есть $e|\Psi|^2$, то можно сказать, что эти фотографии представляют облако «размазанного» по пространству заряда электрона.

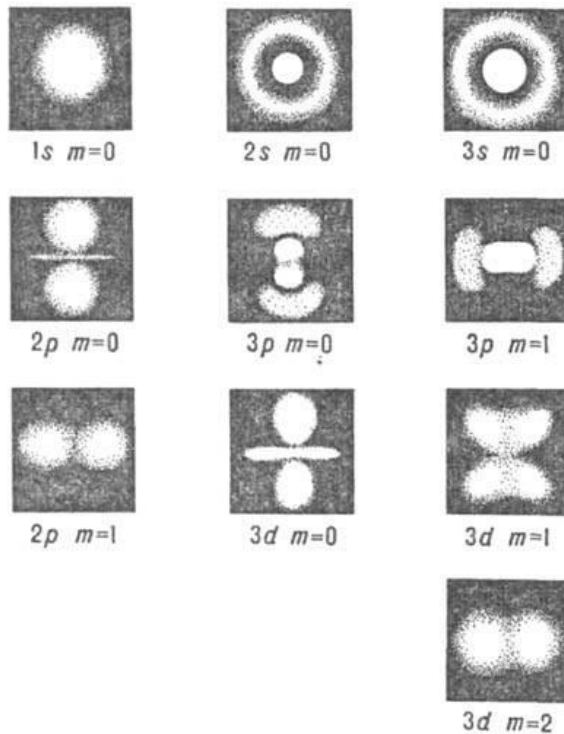


Рис. 12. Фотографии электронного облака для различных состояний водородоподобного атома

Лекция 15. Теория водородоподобного атома (продолжение)

1. Квантовое обобщение уравнения Гамильтона–Якоби для водородоподобного атома

В случае $\ell = n - 1$ (круговые орбиты) энергетический спектр и радиальные волновые функции могут быть получены более простым методом на основе применения квантового обобщения уравнения Гамильтона-Якоби.

Запишем радиальное уравнение (I) в стандартном виде, умножив каждый член на $\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\right)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m_0 r^2} R + U(r)R = ER. \quad (I'')$$

Преобразуем это уравнение так, чтобы в первой скобке осталась только производная второго порядка. Для этого положим

$$R(r) = \frac{1}{r} \cdot \chi(r). \quad (15.1)$$

Вычислим выражение, стоящее в круглой скобке:

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial r} &= \frac{1}{r} \frac{\partial \chi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \chi; \\ \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} &= \frac{2}{r^2} \frac{\partial \chi}{\partial r} - \frac{2}{r^3} \chi; \end{aligned} \quad (15.2)$$

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = -\frac{2}{r^2} \frac{\partial \chi}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \frac{2}{r^3} \chi.$$

Подставляя (15.2) в (I''), получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m_0 r^2} \chi + U(r) \chi = E \chi. \quad (15.3)$$

Учитывая выражение (14.3) для эффективной потенциальной энергии

$$U_{\text{эфф}} = U(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m_0 r^2},$$

получаем радиальное уравнение для функции χ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + U_{\text{эфф}} \chi = E \chi. \quad (15.4)$$

Уравнение (15.4) по внешнему виду напоминает уравнение Шрёдингера для одномерного движения

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U(x) \Psi = E \Psi.$$

Это позволяет использовать метод, примененный при рассмотрении задачи о линейном гармоническом осцилляторе. Т.е. вместо решения дифференциального уравнения второго порядка (уравнения Шрёдингера) можно использовать квантовое обобщение уравнения Гамильтона–Якоби (КОУГЯ), которое эквивалентно уравнению Шрёдингера.

Положим

$$\chi(r) = A e^{\frac{i}{\hbar} S(r)}, \quad (15.5)$$

где A – const, S – квантовое обобщение классической функции действия. После подстановки $\chi(r)$ в (15.4) получаем КОУГЯ:

$$-\frac{i\hbar}{2m_0} \frac{d^2 S}{dr^2} + \frac{1}{2m_0} \left(\frac{dS}{dr} \right)^2 + U_{\text{эфф}} = E. \quad (15.6)$$

Порядок этого уравнения можно понизить, введя новую функцию

$$f = \frac{dS}{dr}. \quad (15.7)$$

В результате получим дифференциальное уравнение первого порядка:

$$-\frac{i\hbar}{2m_0} \frac{df}{dr} + \frac{1}{2m_0} f^2 + U_{\text{эфф}} = E. \quad (15.8)$$

В кулоновском поле

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r}, \quad U_{\text{эфф}} = -\frac{\alpha}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^2}, \quad \alpha = \text{const}, \quad (15.9)$$

поэтому уравнение (15.8) принимает вид

$$-\frac{i\hbar}{2m_0} \frac{df}{dr} + \frac{1}{2m_0} f^2 + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^2} - \frac{\alpha}{r} = E. \quad (15.10)$$

В правой части этого уравнения $E = \text{const}$, поэтому левая часть должна равняться той же самой константе. Этому требованию удовлетворяет функция

$$f = \frac{\beta}{r} + \gamma, \quad (15.11)$$

где β и γ – некоторые постоянные, которые надо будет найти.

Действительно,

$$\frac{df}{dr} = -\frac{\beta}{r^2}; \quad f^2 = \frac{\beta^2}{r^2} + 2\frac{\beta\gamma}{r} + \gamma^2.$$

Подставляя эти выражения в (15.10), получим уравнение

$$\frac{1}{2m_0 r^2} [i\hbar\beta + \beta^2 + \hbar^2 \ell(\ell+1)] + \frac{1}{r} \left[\frac{\beta\gamma}{m_0} - \alpha \right] + \frac{\gamma^2}{2m_0} = E. \quad (15.12)$$

Для того чтобы уравнение (15.12) выполнялось, необходимо выражения, стоящие в квадратных скобках, приравнять к нулю, а член, не содержащий r , приравнять к энергии E . Таким образом, должны выполняться три условия:

$$1) i\hbar\beta + \beta^2 + \hbar^2\ell(\ell + 1) = 0,$$

$$2) \frac{\beta\gamma}{m_0} - \alpha = 0,$$

$$3) \frac{\gamma^2}{2m_0} = E.$$

Первое из этих уравнений представляет собой обычное квадратное уравнение относительно β :

$$\beta^2 + i\hbar\beta + \hbar^2\ell(\ell + 1) = 0.$$

Оно имеет два решения

$$\begin{cases} \beta^+ = i\hbar\ell, \\ \beta^- = -i\hbar(\ell + 1) \end{cases}.$$

Однако требованию конечности волновой функции удовлетворяет только решение β^- . Убедимся в этом.

Согласно (15.7) и (15.11)

$$\frac{dS}{dr} = f = \frac{\beta}{r} + \gamma,$$

поэтому

$$S = \beta\ell n r + \gamma r. \quad (15.13)$$

Из формулы 2) следует, что

$$\gamma = \frac{m_0\alpha}{\beta}.$$

Подставляя это выражение в (15.13), получим

$$S = \beta\ell n r + \frac{m_0\alpha}{\beta} r. \quad (15.14)$$

Согласно (15.5)

$$\chi = A e^{\frac{i}{\hbar}S} = A e^{\frac{i}{\hbar}\beta\ell n r} e^{\frac{i}{\hbar}\frac{m_0\alpha}{\beta} r}.$$

Теперь нужно выбрать решение, соответствующее β^- . Поэтому

$$\chi^- = A r^{\ell+1} e^{-\frac{m_0\alpha}{(\ell+1)\hbar^2} r}.$$

Тогда радиальная функция согласно (15.1) запишется в виде

$$R^- = A r^\ell e^{-\frac{m_0\alpha}{(\ell+1)\hbar^2} r}. \quad (15.15)$$

Полученное решение удовлетворяет требованию конечности волновой функции: при $r \rightarrow \infty$ радиальная волновая функция $R^- \rightarrow 0$ по экспоненте. Нетрудно убедиться, что второе решение

$$R^+ = Ar^{-(\ell+1)} e^{\frac{m_0\alpha}{\hbar^2} r} \quad (15.16)$$

нужно отбросить, поскольку $R^+ \rightarrow \infty$ при $r \rightarrow \infty$.

Согласно 3)

$$E = \frac{(\gamma^-)^2}{2m_0} = \frac{1}{2m_0} \left(\frac{m_0\alpha}{\beta^-} \right)^2 = -\frac{m_0\alpha^2}{2\hbar^2(\ell+1)^2}. \quad (15.17)$$

Полагая

$$\ell + 1 = n, \quad \alpha = Ze^2, \quad (15.18)$$

получаем формулу для уровней энергии водородоподобного атома

$$E_n = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2},$$

совпадающую с (14.20).

С учетом (15.18) получаем радиальную функцию для круговых орбит

$$R_{n,n-1}(r) = A_{n,n-1} r^\ell e^{-\frac{Z}{na} r}, \quad (15.19)$$

представляющую собой частный случай формулы (14.31) при $L(r) = 1$.

Кроме стационарных состояний (15.19) для каждого n (кроме $n = 1$) существуют и другие состояния, для которых

$$n = \ell + 1 + n_r,$$

т.е. каждое состояние с определенным главным квантовым числом является вырожденным по ℓ . Одному и тому же n могут соответствовать состояния, для которых

$$\ell = 0 \text{ при } n_r = n - 1,$$

$$\ell = 1 \text{ при } n_r = n - 2, \text{ и.т.д.}$$

$$\ell = n - 1 \text{ при } n_r = 0,$$

где n_r – радиальное квантовое число.

Таким образом, в общем случае, когда рассматриваются не только круговые, но и эллиптические орбиты, (15.19) следует домножить на обобщенный полином Лагерра.

2. Спектроскопическая классификация состояний. «Случайное» вырождение

Мы видели, что состояние электрона в водородоподобном атоме характеризуется тремя квантовыми числами:

главное $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

орбитальное $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$.

магнитное $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \ell$.

Определим, сколько состояний имеют одинаковую энергию. Начнем с низшего состояния, которое характеризуется следующими квантовыми числами: $n = 1, \ell = 0, m = 0$. Таким образом, уровню энергии E_1 соответствует одно квантовое состояние $\Psi_{1,0,0}$, которое является невырожденным.

Уровню энергии E_2 соответствуют квантовые числа:

$$n = 2; \ell = 0, 1; m = 0, \pm 1.$$

Поэтому данной энергией обладают четыре состояния: $\Psi_{2,0,0}; \Psi_{2,1,0}; \Psi_{2,1,1}; \Psi_{2,1,-1}$. Уровень энергии E_2 является четырехкратно вырожденным.

Число состояний с данной энергией называется кратностью вырождения. Для определения кратности вырождения любого n -го уровня учтем, что при данном n орбитальное квантовое число ℓ может иметь n различных значений ($0, 1, 2, 3, \dots, n-1$). Но каждому ℓ (и, соответственно, орбитальному моменту K) соответствует $N_\ell = (2\ell + 1)$ различных значений магнитного квантового числа m (и проекций момента импульса K_z). Поэтому число собственных функций, соответствующих данному n (т.е. уровню энергии E_n), определяется следующим образом:

$$N_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} N_\ell = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \left\{ \frac{0 + (n-1)}{2} \right\} n + 1 \cdot n = n^2.$$

Таким образом, кратность вырождения n -го уровня определяется формулой

$$\boxed{N_n = n^2}. \quad (15.20)$$

Мы видим, что каждое собственное значение энергии (кроме основного) оказывается вырожденным по ℓ и m . Вырождение по магнитному квантовому

числу имеет место при всяком движении в центрально-симметричном поле, а вырождение по орбитальному числу ℓ – только в кулоновском поле, поэтому оно называется «случайным» (или кулоновым) вырождением. Диаграмма уровней энергии с учетом вырождения по ℓ представлена на рис. 13.

В таблице 5 приведено описание состояний водородоподобного атома с помощью трех квантовых чисел.

Таблица 5

Квантовое число	Возможные значения	Что определяет
главное n	1, 2, 3, 4, 5, 6, ...	энергию $E_n = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2}.$
орбитальное ℓ	0, 1, 2, 3, 4, 5, ... (n-1)	орбитальный момент $K = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$ и орбитальные состояния (s, p, d, f ...)
магнитное m	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \ell$	проекцию орбитального момента $K_z = m\hbar$ и проекцию магнитного момента $\mu_z = \frac{e}{2m_0 c} K_z = \frac{e\hbar}{2m_0 c} m = m\mu_B$

Различные состояния обозначаются следующим образом. Сначала указывается численный коэффициент, равный главному квантовому числу n , затем – буквенное обозначение орбитального квантового числа (s, p, d, f ...). Например, основное состояние, для которого $n = 1, \ell = 0$ обозначается символом 1s; при $n = 2$ будут два состояния: 2s и 2p; при $n = 3$ получим три состояния: 3s, 3p, 3d и т.д.

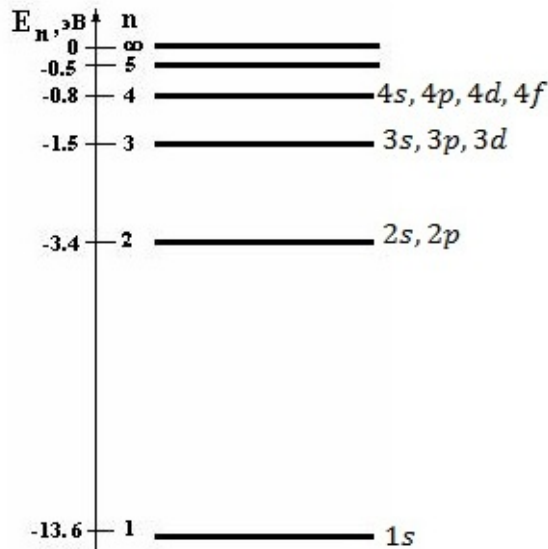


Рис. 13. Энергетический спектр атома водорода с учетом вырождения по орбитальному квантовому числу

3. Модель оптического электрона в атомах щелочных металлов

В спектрах атомов щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs имеются серии, напоминающие серии атома водорода. Отличие заключается в следующем. Все серии атома водорода описываются обобщенной формулой Бальмера

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

т.е. комбинацией термов типа $T_k = \frac{R}{k^2}$. Ридберг на основе анализа эмпирических данных установил, что общий вид термов атомов щелочных металлов следующий:

$$T_n = \frac{R}{(n + \sigma)^2}, \quad (15.21)$$

где n – целое число, σ – некоторая поправка. Причина различия в спектрах водородоподобного атома и атомов щелочных металлов заключается в том, что в случае водородоподобного атома электрон находится в кулоновском поле точечного заряда ядра, а внешний электрон атома щелочного металла движется в поле, создаваемом более сложной системой зарядов.

Пусть атом щелочного металла содержит Z электронов. Внутренние электроны, число которых равно $(Z - 1)$, вместе с ядром образуют устойчивый «остов», имеющий положительный заряд. В поле этого «эффективного ядра» движется последний слабо связанный электрон, который называется валентным или оптическим (этот электрон является ответственным за химическую валентность и за оптический спектр атома). Оптический электрон экранирован от ядра остальными $(Z - 1)$ электронами, так что поле «эффективного ядра» нельзя рассматривать как кулоновское поле точечного заряда.

Для построения приближенной количественной теории представим потенциальную энергию в виде ряда

$$U = -\frac{e^2}{r} - c_1 \frac{e^2}{r^2} - c_2 \frac{e^2}{r^3} - \dots \quad (15.22)$$

Для однородности суммы коэффициент c_1 должен иметь размерность длины, c_2 – размерность квадрата длины и т.д.:

$$[c_1] = [L], \quad [c_2] = [L]^2.$$

В первом приближении можно ограничиться двумя членами ряда (15.22):

$$U = -\frac{e^2}{r} - c_1 \frac{e^2}{r^2}. \quad (15.23)$$

Первый член представляет собой потенциальную энергию электрона в поле точечного заряда $+e$, второй – среднюю потенциальную энергию электрона в поле диполя

$$-L \frac{e^2}{r^2} = -eL \frac{e}{r^2} = -(\vec{p}\vec{E}), \quad (15.24)$$

где \vec{p} – дипольный момент.

Очевидно, что для угловой части волновой функции уравнение Шрёдингера не изменится по сравнению с кеплеровой задачей для водорода, поэтому орбитальные состояния s , p , d , f и т.д. сохранятся. Изменению подвергнутся уровни энергии, поскольку изменится вид радиального уравнения Шрёдингера. Чтобы установить это изменение, запишем сначала радиальное уравнение Шрёдингера для водорода (на основании (14.2))

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left\{ E + \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m_0 r^2} \right\} R = 0, \quad (15.25)$$

затем для оптического электрона в атомах щелочных металлов

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left\{ E + \frac{e^2}{r} + c_1 \frac{e^2}{r^2} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m_0 r^2} \right\} R = 0. \quad (15.26)$$

Последнее уравнение можно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left\{ E + \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m_0 r^2} \left[\ell(\ell + 1) - c_1 \frac{2m_0 e^2}{\hbar^2} \right] \right\} R = 0. \quad (15.27)$$

Сравнив (15.27) с (15.25), можно заметить, что они формально тождественны, если положить

$$\ell'(\ell' + 1) = \ell(\ell + 1) - c_1 \frac{2m_0 e^2}{\hbar^2}. \quad (15.28)$$

Тогда оба уравнения будут иметь одинаковый вид. Теперь необходимо решить квадратное уравнение

$$(\ell')^2 + \ell' - \ell(\ell + 1) + c_1 \frac{2m_0 e^2}{\hbar^2} = 0. \quad (15.29)$$

Оно имеет два корня

$$\ell'_{1,2} = -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(2\ell + 1)^2 - \frac{8m_0 e^2 c_1}{\hbar^2}},$$

однако надо выбрать знак плюс перед корнем:

$$\ell'_{1,2} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} (2\ell + 1) \sqrt{1 - \frac{8m_0 e^2 c_1}{\hbar^2 (2\ell + 1)^2}}.$$

Учитывая малость второго члена, стоящего под корнем, можно применить формулу приближенного вычисления

$$\sqrt{1 - x} \approx 1 - \frac{x}{2} \quad \text{при } x \ll 1,$$

тогда получим

$$\ell' = \ell - \frac{m_0 e^2 c_1}{\hbar^2 (\ell + 1/2)}. \quad (15.30)$$

Соответственно, изменится и главное квантовое число

$$n^* = n_r + \ell' + 1 = n_r + \ell + 1 - \frac{m_0 e^2 c_1}{\hbar^2 (\ell + 1/2)} = n + \sigma, \quad (15.31)$$

которое будет нецелым. Оно называется эффективным главным квантовым числом. Это число содержит поправочный член, зависящий от ℓ :

$$\sigma = -c_1 \frac{m_0 e^2}{\hbar^2(\ell + 1/2)}. \quad (15.32)$$

Выражение для энергии теперь будет иметь вид

$$E_{n^*\ell} = -\frac{m_0 e^4}{2(n_r + \ell' + 1)^2 \hbar^2}, \quad (15.33)$$

или

$$E_{n^*\ell} = -\frac{m_0 e^4}{2(n^*)^2 \hbar^2} = -\frac{m_0 e^4}{2(n + \sigma)^2 \hbar^2}. \quad (15.34)$$

Учитывая, что спектральный терм

$$T_n = -\frac{E_n}{ch}, \quad (15.35)$$

получаем для атомов щелочных металлов

$$T_{n^*\ell} = \frac{R}{(n + \sigma)^2}, \quad (15.36)$$

что совпадает с формулой (15.21), установленной Ридбергом.

Из (15.33) следует, что при одном и том же значении главного квантового числа n уровни энергии уже не будут одинаковыми. Происходит снятие вырождения по орбитальному квантовому числу, поскольку уровни энергии теперь зависят от ℓ . То есть термы s, p, d, f, ... при одном и том же n будут различаться.

На рис. 14 приведены для сравнения термы водорода и лития. По оси ординат отложены значения спектроскопической частоты (или волнового числа). Энергетические уровни изображены кружочками. У водорода уровни с одинаковым n , но разными ℓ совпадают между собой. (Термы водорода показаны пунктиром). У лития уровни 2s и 2p сильно расходятся, 3s, 3p и 3d различаются в меньшей степени, 4p и 4d мало отличаются друг от друга и почти совпадают с водородными уровнями.

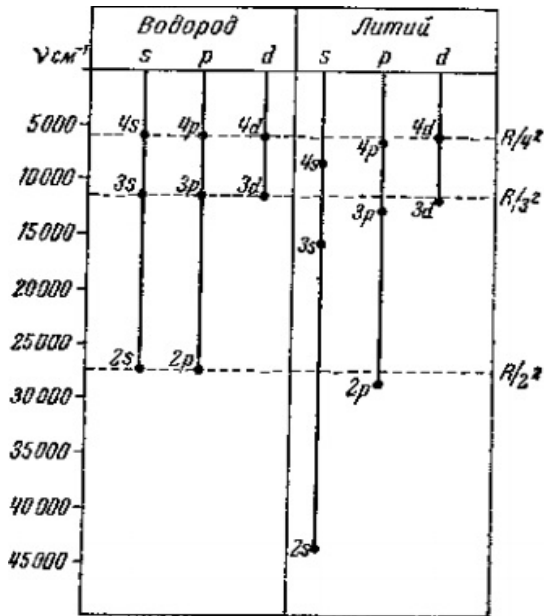


Рис. 14. Сравнение термов водорода и лития

4. Основные результаты теории движения частицы в центрально-симметричном поле

1. Для описания движения частицы в поле центральной силы используется стационарное уравнение Шрёдингера в сферической системе координат. Его решение находится методом разделения переменных. При этом собственные функции представляют собой произведение радиальной и угловой части

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi).$$

2. Состояние электрона в водородоподобном атоме характеризуется тремя квантовыми числами:

главное $n = 1, 2, 3, 4, \dots$;

орбитальное $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$;

магнитное $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \ell$.

Их физический смысл заключается в том, что они определяют три интеграла движения:

энергию:
$$E_n = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2},$$

момент импульса: $K = \hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}$,

проекцию момента импульса на ось Z: $K_z = m\hbar$.

Эти три величины вполне определяют волновую функцию $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)$ и поэтому образуют полный набор величин. Число квантовых интегралов движения совпадает с числом степеней свободы.

3. Орбитальное квантовое число определяет различные состояния:

ℓ	0	1	2	3	4
Орбитальные состояния	s	p	d	f	g
Кратность вырождения $N_\ell = (2\ell + 1)$	1	3	5	7	9

4. Главное квантовое число определяет уровень энергии и соответствующую ему кратность вырождения:

n	1	2	3	4	5
Кратность вырождения $N_n = n^2$	1	4	9	16	25

5. Угловая часть волновой функции описывается сферическими функциями вида

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = C_{\ell,m} P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\varphi},$$

где $P_\ell^m(\cos\theta)$ – присоединенные полиномы Лежандра.

Вычисление угловых функций удобно проводить методом последовательного понижения значения магнитного квантового числа в соответствии с формулами:

m	$Y_{\ell,m}$
$m = \ell$	$Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) = C_{\ell,\ell} \sin^\ell \theta e^{i\ell\varphi}$
$m = \ell - 1$	$Y_{\ell,\ell-1}(\theta, \varphi) = C_{\ell,\ell-1} \cos\theta \sin^{\ell-1} \theta e^{i(\ell-1)\varphi}$
$m = \ell - 2$	$Y_{\ell,\ell-2}(\theta, \varphi) = C_{\ell,\ell-2} \sin^{\ell-2} \theta [1 - (2\ell - 1)\cos^2\theta] e^{i(\ell-2)\varphi}$

6. Радиальная часть волновой функции имеет вид

$$R_{n\ell}(r) = C_{n\ell} r^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(r) e^{-\frac{Z}{na}r},$$

где $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}$ – обобщенный полином Лагерра.

Радиальную функцию можно записать также в следующем виде

$$R_{n\ell}(r) = C_{n\ell} r^\ell \sum_{k=0}^{n_r} a_k r^k e^{-\frac{Z}{na}r},$$

где $n_r = n - \ell - 1 = 0, 1, 2, 3 \dots$ – радиальное квантовое число, $a = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}$ радиус первой боровской орбиты в атоме водорода. Главное квантовое число имеет следующую микроструктуру: $n = n_r + \ell + 1$.

7. В целом волновые функции электрона в водородоподобном атоме описываются выражением

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = r^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(r) e^{-\frac{Z}{na}r} P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\varphi}.$$

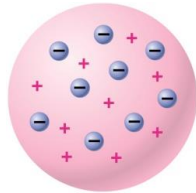
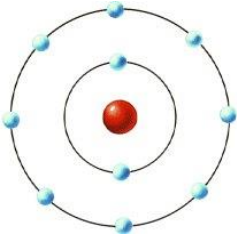
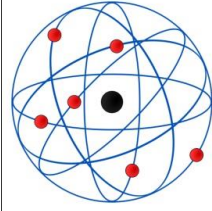
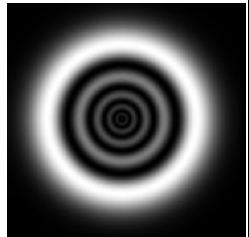
8. В отличие от теории Бора, в волновой механике электрон не имеет определенной траектории. Задача заключается в установлении распределения вероятностей нахождения его по разным направлениям и на различных расстояниях от ядра. Эту информацию содержат угловая плотность вероятности и радиальная плотность вероятности.

9. Угловая плотность вероятности не зависит от азимутального угла φ

$$|Y_{\ell,m}|^2 \neq f(\varphi),$$

а определяется только полярным углом θ . Наглядное представление об угловой зависимости плотности вероятности дают полярные диаграммы. Состояние с $\ell = 0$ (s – состояние) обладает сферической симметрией. Все остальные состояния с $\ell \neq 0$ имеют ярко выраженную угловую направленность.

10. Развитие представлений о строении атома в первой трети XX столетия, завершившееся созданием «квантового портрета» атома в рамках нерелятивистской теории, можно представить в виде следующей схемы:

<p align="center">Атом Томсона</p> <p align="center">(модель упруго-связанного электрона)</p> <p>Квантование движения электронов отсутствует. Основа теоретического описания – классическая механика и электродинамика (Максвелла)</p>	
<p align="center">Атом Резерфорда–Бора</p> <p align="center">(планетарная модель)</p> <p>В основе теории – квантовые постулаты (постулат стационарных состояний и постулат частот). Квантование круговых орбит с одной степенью свободы (одно квантовое число определяет все характеристики движения: энергию, радиус орбиты, скорость электрона, момент импульса)</p>	
<p align="center">Атом Бора–Зоммерфельда</p> <p>Расширение правил квантования на случай эллиптических орбит. Квантование движения при наличии трех степеней свободы с учетом пространственной ориентации эллиптических орбит</p>	
<p align="center">Атом в волновой механике Шрёдингера</p> <p>Учет волновых свойств и соотношения неопределенностей Гейзенберга привели к появлению «мира утраченных траекторий». На смену строго детерминированному поведению электрона, характерному для классического способа описания, пришел вероятностный подход, позволяющий предсказывать распределение вероятности местонахождения электрона по радиусу и по различным направлениям. При этом состояние электрона в водородоподобном атоме описывается набором трех квантовых чисел</p>	

11. Радиальная плотность вероятности $D(r) = 4\pi r^2 R_{n\ell}^2$ позволяет предсказать вероятность обнаружения электрона, находящегося в различных квантовых состояниях, на том или ином расстоянии r от ядра. При этом в состояниях, для которых $\ell = n - 1$ (аналог круговых боровских орбит), наибольшая вероятность местонахождения электрона соответствует стационарным орбитам в теории Бора: $r_n = n^2 a$.

12. Мы видели, что теория движения частицы в центрально-симметричном поле не потребовала привлечения какой-либо новой математики. Весь необходимый математический аппарат, созданный задолго до появления квантовой механики, включает дифференциальные уравнения в частных производных второго порядка, использование сферических координат и полярной системы координат (при построении полярных диаграмм), а также специальные функции (сферические и шаровые функции, полиномы Лежандра и Лагерра).

ТЕМА 5. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Лекция 16. Стационарная теория возмущений

Точное решение уравнения Шрёдингера может быть найдено лишь для отдельных, наиболее простых задач. Некоторые из них мы уже рассмотрели в предыдущих лекциях. В большинстве же случаев нахождение собственных функций и собственных значений гамильтониана связано с серьезными математическими трудностями. Это приводит к необходимости использования приближенных методов, важнейшим из которых является теория возмущений. Термин «возмущение» и основные идеи этого метода были введены в квантовую механику по аналогии с методом возмущений классической механики, который играет особенно важную роль в задачах небесной механики.

Известно, что в классической механике Ньютона точно решается только задача двух тел, например, задача о движении системы Земля–Солнце или системы Луна–Земля. Однако если учитывать только притяжение планет Солнцем и не рассматривать их взаимодействия между собой, то за пределами теоретического описания останутся более тонкие явления, возникающие вследствие дополнительных взаимодействий. В связи с этим необходимо вспомнить, что по отклонениям от эллиптической орбиты Юпитера на основании теоретических расчетов Лавуазье предсказал существование неизвестной тогда планеты Нептун, которая затем была открыта астрономами.

Учет взаимодействия планет друг с другом привел к возникновению задачи многих тел, не имеющей точного решения в классической механике. Для исследования такой задачи был разработан приближенный метод, согласно которому сначала решается задача двух тел (нулевое приближение), затем учитывается взаимодействие планет между собой, которое значительно меньше основного взаимодействия планеты с Солнцем и поэтому может рассматриваться как «возмущение». Поправки к решению, обусловленные взаимодействием планет друг с другом, образуют первое приближение.

Аналогичная ситуация имеет место в квантовой механике. Учитывая, что достигаемые поля, как правило, малы по сравнению с внутриатомным кулоновским полем, энергию электрона во внешнем электрическом или магнитном поле

можно рассматривать как малую поправку, или возмущение. Таким же способом могут быть учтены кулоновские силы взаимного отталкивания, действующие между электронами в атоме.

Малое воздействие на систему можно учесть путем включения в гамильтониан добавки:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}, \quad (16.1)$$

где \hat{H}_0 – гамильтониан невозмущенной системы, \hat{W} – часть гамильтониана, связанная с возмущением (энергия возмущения),

$$\hat{W} \ll \hat{H}_0. \quad (16.2)$$

В стационарном случае, когда гамильтониан не зависит от времени, задача заключается в нахождении собственных значений и собственных функций оператора энергии \hat{H} при наличии малого возмущения. Если наложенное на систему возмущение зависит от времени $\hat{W} = f(t)$, то задача состоит в вычислении вероятности квантовых переходов, возникающих под влиянием возмущения. Соответственно, в рамках данной темы будет рассмотрена стационарная и нестационарная теория возмущений.

1. Теория стационарных возмущений в отсутствие вырождения

Пусть каждому собственному значению E_n^0 невозмущенного уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0 \quad (16.3)$$

соответствует только одна собственная функция Ψ_n^0 .

При наличии возмущения уравнение Шрёдингера запишется в виде

$$(\hat{H}_0 + \hat{W}) \Psi_n = E_n \Psi_n. \quad (16.4)$$

Необходимо найти уровни энергии E_n возмущенной системы.

Решение уравнения Шрёдингера (16.4) Ψ_n представим в следующем виде:

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \varphi, \quad (16.5)$$

где φ – поправка к невозмущенной волновой функции, которую запишем в виде ряда по собственным функциям оператора \hat{H}_0

$$\varphi = \sum_{k(\neq n)} c_k \Psi_k^0. \quad (16.6)$$

Ψ_k^0	E_k^0
Ψ_m^0	E_m^0
Ψ_n^0	E_n^0
Ψ_1^0	E_1^0

Рис. 15. Система невырожденных уровней

Подставляя (16.6) в (16.5), получаем волновые функции возмущенной системы

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \sum_{k(\neq n)} c_k \Psi_k^0. \quad (16.7)$$

Уровни энергии при наличии возмущения будем искать в виде следующего ряда:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots, \quad (16.8)$$

где $E_n^{(1)}$ – поправка первого порядка малости к невозмущенному уровню, $E_n^{(2)}$ – поправка второго порядка малости и т.д.

Подставляя (16.7) в уравнение Шрёдингера (16.4), получим следующее уравнение:

$$(\hat{H}_0 + \hat{W}) \left(\Psi_n^0 + \sum_{k(\neq n)} c_k \Psi_k^0 \right) = E_n \left(\Psi_n^0 + \sum_{k(\neq n)} c_k \Psi_k^0 \right). \quad (16.9)$$

Раскроем скобки и запишем подробно последнее уравнение

$$\hat{H}_0 \Psi_n^0 + \hat{W} \Psi_n^0 + \sum_{k(\neq n)} c_k \hat{H}_0 \Psi_k^0 + \sum_{k(\neq n)} c_k \hat{W} \Psi_k^0 = E_n \Psi_n^0 + E_n \sum_{k(\neq n)} c_k \Psi_k^0. \quad (16.10)$$

Умножим слева каждый член этого уравнения на Ψ_n^{0*} и проинтегрируем по всему объему:

$$\begin{aligned}
& \int_V \Psi_n^{0*} \hat{H}_0 \Psi_n^0 \\
& + \int_V \Psi_n^{0*} \widehat{W} \Psi_n^0 dV \\
& + \sum_{k(\neq n)} c_k \int_V \Psi_n^{0*} \hat{H}_0 \Psi_k^0 dV + \sum_{k(\neq n)} c_k \int_V \Psi_n^{0*} \widehat{W} \Psi_k^0 = E_n \int_V \Psi_n^{0*} \Psi_n^0 dV \\
& + E_n \sum_{k(\neq n)} c_k \int_V \Psi_n^{0*} \Psi_k^0 dV . \tag{16.11}
\end{aligned}$$

Это выражение можно записать в обозначениях Дирака:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_n^0 | \hat{H}_0 | \Psi_n^0 \rangle + \langle \Psi_n^0 | \widehat{W} | \Psi_n^0 \rangle + \sum_{k(\neq n)} c_k \langle \Psi_n^0 | \hat{H}_0 | \Psi_k^0 \rangle + \sum_{k(\neq n)} c_k \langle \Psi_n^0 | \widehat{W} | \Psi_k^0 \rangle = \\
= E_n \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle + E_n \sum_{k(\neq n)} c_k \langle \Psi_n^0 | \Psi_k^0 \rangle . \tag{16.12}
\end{aligned}$$

С учетом условия ортонормировки волновых функций имеем

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_n^0 | \hat{H}_0 | \Psi_n^0 \rangle &= E_n^0 \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle = E_n^0 , \\
\sum_{k(\neq n)} c_k \langle \Psi_n^0 | \hat{H}_0 | \Psi_k^0 \rangle &= \sum_{k(\neq n)} c_k E_k^0 \langle \Psi_n^0 | \Psi_k^0 \rangle = 0 , \\
\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle &= 1 .
\end{aligned}$$

Поэтому из (16.12) получаем

$$E_n = E_n^0 + \langle \Psi_n^0 | \widehat{W} | \Psi_n^0 \rangle + \sum_{k(\neq n)} c_k \langle \Psi_n^0 | \widehat{W} | \Psi_k^0 \rangle . \tag{16.13}$$

Из сравнения полученного выражения с (16.8) следует, что поправка первого порядка к невозмущенному уровню энергии имеет вид

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^0 | \widehat{W} | \Psi_n^0 \rangle} . \tag{16.14}$$

Таким образом, поправка первого порядка малости представляет собой среднюю энергию возмущения, причем усреднение проводится по невозмущенному состоянию Ψ_n^0 .

Для нахождения поправки второго порядка малости умножим слева каждый член уравнения (16.10) на Ψ_m^{0*} ($m \neq n$) и проинтегрируем по всему объему. С учетом ортонормированности волновых функций получим следующее выражение:

$$\langle \Psi_m^0 | \widehat{W} | \Psi_n^0 \rangle + c_m E_m^0 + \sum_{k(\neq n)} c_k \langle \Psi_m^0 | \widehat{W} | \Psi_k^0 \rangle = E_n c_m. \quad (16.15)$$

Первое и второе слагаемые в левой части (16.15) представляют собой члены первого порядка малости. Однородность (16.15) можно обеспечить, полагая в правой части $E_n = E_n^0$. Исключая третье слагаемое, являющееся членом второго порядка малости, получим

$$\langle \Psi_m^0 | \widehat{W} | \Psi_n^0 \rangle + c_m E_m^0 = E_n^0 c_m,$$

откуда следует, что

$$c_m = \frac{\langle \Psi_m^0 | \widehat{W} | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (16.16)$$

Полагая в (16.16) $m = k$, получаем в первом приближении теории возмущений формулу для коэффициента c_k :

$$c_k^{(1)} = \frac{\langle \Psi_k^0 | \widehat{W} | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0}. \quad (16.17)$$

Подставляя это выражение в (16.7), находим волновые функции в первом порядке теории возмущений

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \sum_{k(\neq n)} \frac{\langle \Psi_k^0 | \widehat{W} | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \Psi_k^0. \quad (16.18)$$

Из (16.13) с учетом (16.17) получаем поправку второго порядка малости к невозмущенному уровню

$$E_n^{(2)} = \sum_{k(\neq n)} \frac{\langle \Psi_k^0 | \widehat{W} | \Psi_n^0 \rangle \langle \Psi_n^0 | \widehat{W} | \Psi_k^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0}, \quad (16.19)$$

или

$$E_n^{(2)} = \sum_{k(\neq n)} \frac{|\langle \Psi_n^0 | \widehat{W} | \Psi_k^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0}. \quad (16.20)$$

Из (16.8), (16.14) и (16.20) вытекает формула для возмущенных уровней энергии с точностью до членов второго порядка малости:

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle n^0 | \widehat{W} | n^0 \rangle + \sum_{k(\neq n)} \frac{|\langle n^0 | \widehat{W} | k^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0}. \quad (16.21)$$

Физический смысл поправки (16.20) состоит в следующем: поправка второго порядка к энергии описывает виртуальные (т.е. возможные) квантовые переходы между невозмущенными состояниями (рис. 16). Поскольку в поправку второго порядка малости (16.20) время не входит, то переход в промежуточное состояние $|k^0\rangle$ следует рассматривать как мгновенный. Такие переходы согласуются с соотношением неопределенностей для энергии и времени

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar. \quad (16.22)$$

Виртуальные переходы, описываемые матричными элементами оператора возмущения $W_{kn} = \langle k^0 | \widehat{W} | n^0 \rangle$ и $W_{nk} = \langle n^0 | \widehat{W} | k^0 \rangle$, дают вполне реальный квантово-механический эффект.

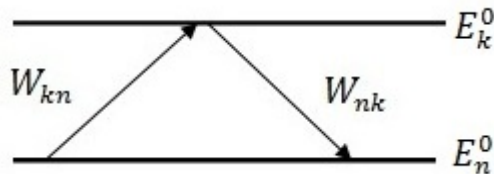


Рис. 16. Виртуальные квантовые переходы

Определим поправку второго порядка к энергии основного состояния E_n^0 . Согласно (16.20)

$$E_{\text{осн}}^{(2)} = \sum_{k(\neq n)} \frac{|\langle \Psi_{\text{осн}}^0 | \widehat{W} | \Psi_k^0 \rangle|^2}{E_{\text{осн}}^0 - E_k^0}. \quad (16.23)$$

Из (16.23) следует, что поправка второго порядка к энергии основного состояния является отрицательной, т.е. во втором порядке теории возмущений виртуальные квантовые переходы приводят к понижению энергии основного состояния.

Рассмотрим некоторые приложения теории возмущений невырожденного уровня.

1. Изотопический сдвиг уровней энергии водородоподобного атома.

В теории Бора предполагалось, что атомное ядро является неподвижным, что соответствовало его бесконечно большой массе. Однако, несмотря на то, что масса ядра на три порядка превосходит массу электрона, учет конечности массы может оказаться существенным при более точном описании наблюдаемых атомных явлений. Теория возмущений позволяет вычислить сдвиг уровней энергии изотопов, если учесть движение ядра.

Поправка первого порядка к энергии, обусловленная движением ядра, в соответствии с (16.14) имеет вид

$$E^{(1)} = \langle \Psi_{\text{эл}}^0 | \hat{T}_{\text{я}} | \Psi_{\text{эл}}^0 \rangle, \quad (16.24)$$

где $T_{\text{я}}$ – кинетическая энергия ядра

$$T_{\text{я}} = \frac{p_{\text{я}}^2}{2M},$$

усреднение проводится по невозмущенным функциям электронов.

Учитывая, что в системе центра масс

$$\vec{p}_{\text{я}} + \vec{p}_{\text{эл}} = 0, \text{ т. е.}$$

$$\vec{p}_{\text{я}} = -\vec{p}_{\text{эл}}, \quad p_{\text{я}}^2 = p_{\text{эл}}^2,$$

поправка первого порядка (16.24) будет иметь вид

$$E^{(1)} = \frac{1}{2M} \langle \Psi_{\text{эл}}^0 | \hat{p}_{\text{эл}}^2 | \Psi_{\text{эл}}^0 \rangle = \frac{m}{M} \langle \Psi_{\text{эл}}^0 | \frac{\hat{p}_{\text{эл}}^2}{2m} | \Psi_{\text{эл}}^0 \rangle = \frac{m}{M} \bar{T}_{\text{эл}}. \quad (16.25)$$

Согласно теореме о вириале, известной из курса классической механики, полная энергия E и среднее значение кинетической энергии \bar{T} связаны равенством

$$E = -\bar{T}. \quad (16.26)$$

Поэтому из (16.25) следует, что поправка первого порядка к энергии, обусловленная движением ядра, имеет вид

$$E^{(1)} = -\frac{m}{M} E. \quad (16.27)$$

Эта поправка является существенной для легких изотопов, по этой причине должен наблюдаться изотопический сдвиг уровней изотопов водорода – дейтерия и трития. Различие в массах ядер ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$ приводит к сдвигу линий относительно

друг друга в спектрах излучения. На этом основан метод анализа изотопного состава вещества: по сдвигу линий излучения можно вычислить массу изотопов, а по их интенсивности – сформулировать заключение о концентрации изотопов.

2. Силы Ван-дер-Ваальса.

Эти силы действуют между электрически нейтральными атомами и молекулами, не обладающими электрическими моментами. Опыт показывает, что все инертные газы при достаточно низких температурах конденсируются, т.е. превращаются в жидкость. Это означает возникновение слабых сил сцепления, которые являются значительно более слабыми, чем силы, вызывающие химическую связь. Такие силы действуют, например, между атомами гелия. За счет чего электрически нейтральные атомы гелия могут образовывать связанную систему – жидкий гелий? Ответ дает теория возмущений.

Рассмотрим два атома гелия, каждый из которых не обладает электрическим дипольным моментом, поскольку распределение заряда в каждом из них является сферически симметричным (рис. 17):

$$\bar{P} = e\bar{x} = e\langle n|x|n \rangle = 0. \quad (16.28)$$

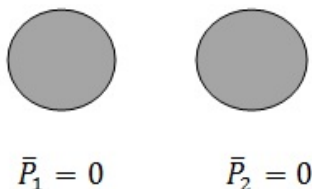


Рис. 17. Два электрически нейтральных атома гелия в среднем не обладают дипольным моментом

Согласно (16.28) диагональные матричные элементы $\langle n|x|n \rangle = 0$, однако недиагональные матричные элементы координаты могут быть отличными от нуля за счет пространственных флуктуаций электрического заряда:

$$\Delta x = \sqrt{\overline{x^2} - (\bar{x})^2} = \sqrt{\overline{x^2}},$$

$$\overline{x^2} = \langle n|x^2|n \rangle = \sum_k \langle n|x|k \rangle \langle k|x|n \rangle \neq 0. \quad (16.29)$$

Следовательно, недиагональные матричные элементы дипольного момента также могут быть отличными от нуля:

$$\langle k|P|n \rangle = P_{kn} \neq 0. \quad (16.30)$$

В пределах атома возможно смещение электронного облака относительно ядра (рис. 18), что может привести к возникновению мгновенного дипольного момента, определяемого (16.30).



Рис. 18. Возникновение дипольных моментов за счет смещения зарядов

Как известно из курса электродинамики, напряженность электрического поля, создаваемого диполем, определяется выражением

$$\vec{\mathcal{E}} = \frac{3(\vec{P}\vec{R})\vec{R}}{R^5} - \frac{\vec{P}}{R^3}. \quad (16.31)$$

Если, например, диполь \vec{P}_2 находится в поле $\vec{\mathcal{E}}_1$, создаваемом первым диполем \vec{P}_1 , то энергия их взаимодействия имеет вид

$$W = -(\vec{P}_2\vec{\mathcal{E}}_1) \sim \frac{1}{R^3}. \quad (16.32)$$

Следовательно, во втором порядке теории возмущений поправка к энергии

$$E_n^{(2)} \sim |W_{kn}|^2 \sim \frac{1}{R^6},$$

тогда сила взаимодействия диполей будет зависеть от расстояния следующим образом:

$$F \sim \frac{1}{R^7}. \quad (16.33)$$

Зависимость (16.33) характерна для сил притяжения Ван-дер-Ваальса. Таким образом, природа этих сил является квантовой. Эти силы могут быть вычислены во втором порядке теории возмущений. При этом существенным является наличие отличных от нуля недиагональных матричных элементов. Из приведенного рассмотрения сил Ван-дер-Ваальса следует, что квантово-механический эффект может возникать даже тогда, когда средние значения взаимодействующих величин равны нулю.

3. Сверхпроводимость.

Согласно микроскопической теории Бардина–Купера–Шриффера (1957 г.) сверхпроводимость обусловлена взаимодействием электронов проводимости через виртуальные фононы (фонон – это квазичастица, квант энергии колебаний кристаллической решетки). В результате этого взаимодействия происходит понижение энергии во втором порядке теории возмущений, что приводит к энергетической выгоды сверхпроводящего состояния по сравнению с нормальным.

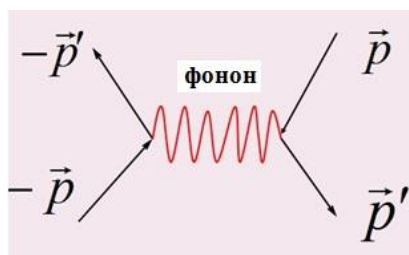


Рис. 19. Пара Купера: два электрона проводимости испытывают эффективное притяжение благодаря взаимодействию через виртуальные фононы

В вакууме два электрона будут испытывать взаимное кулоновское отталкивание. Однако в металле ситуация меняется: два электрона, имеющие равные по величине, но противоположно направленные импульсы, могут испытывать взаимное притяжение благодаря взаимодействию через кристаллическую решетку. На рис. 19 показано, что электрон с импульсом \vec{p} испускает виртуальный (промежуточный) фонон и рассеивается в новое состояние с импульсом \vec{p}' . Другой электрон с импульсом $(-\vec{p})$ немедленно поглощает фонон и рассеивается в состоянии

с импульсом $(-\vec{p}')$. Учитывая, что импульс связан с волновым числом соотношением $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, запишем поправку к энергии во втором порядке теории возмущений в соответствии с формулой (16.20)

$$E^{(2)} = \sum_k \frac{|W_{k,k_1}|^2}{E_k^0 - (E_{k-q}^0 + \hbar\omega_q)}, \quad (16.34)$$

где $\hbar\omega_q$ – энергия фонона с волновым числом q , E_k^0 – энергия электрона до взаимодействия с фононом, E_{k-q}^0 – энергия электрона, испустившего виртуальный фонон. Поскольку энергии электрона до и после испускания фонона мало отличаются друг от друга,

$$E_k^0 \approx E_{k-q}^0,$$

то в знаменателе (16.34) стоит отрицательная величина $(-\hbar\omega_q)$. Числитель (16.34) содержит квадрат модуля матричного элемента, описывающего квантовый переход между состояниями Ψ_k^0 и $\Psi_{k_1}^0 = \Psi_{k-q}^0$. Поэтому $E^{(2)} < 0$. Следовательно, взаимодействие электронов проводимости через виртуальные колебания кристаллической решетки сопровождается понижением энергии, что способствует возникновению сверхпроводящего состояния, при котором отсутствует электросопротивление. Таким образом, сверхпроводимость обусловлена силами, которые появляются во втором порядке теории возмущений.

На основе теории возмущений также можно вычислить намагниченность температурно-независимого (поляризационного) парамагнетизма Ван-Флека в области достаточно малых магнитных полей.

2. Теория стационарных возмущений при наличии вырождения

Вначале рассмотрим случай двукратно вырожденного уровня (рис. 20).

$$\frac{\Psi_1^0, \Psi_2^0}{E_0}$$

Рис. 20. Двукратно вырожденный уровень E_0

Пусть данному значению энергии E_0 соответствуют два состояния Ψ_1^0 и Ψ_2^0 , являющиеся решениями уравнения Шрёдингера в отсутствие возмущения:

$$\begin{cases} \hat{H}_0 \Psi_1^0 = E_0 \Psi_1^0, \\ \hat{H}_0 \Psi_2^0 = E_0 \Psi_2^0. \end{cases} \quad (16.35)$$

При включении возмущения ($\widehat{W} \ll \hat{H}_0$), не зависящего от времени, стационарное уравнение Шрёдингера будет иметь вид

$$(\hat{H}_0 + \widehat{W})\Psi = E\Psi, \quad (16.36)$$

решением которого является суперпозиция невозмущенных функций

$$\Psi = c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0. \quad (16.37)$$

Подставим эту функцию в уравнение (16.36):

$$(\hat{H}_0 + \widehat{W})(c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0) = E(c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0). \quad (16.38)$$

Задача заключается в том, чтобы найти новые уровни энергии E при наличии возмущения. Запишем подробнее уравнение (16.38):

$$c_1 \hat{H}_0 \Psi_1^0 + c_2 \hat{H}_0 \Psi_2^0 + c_1 \widehat{W} \Psi_1^0 + c_2 \widehat{W} \Psi_2^0 = c_1 E \Psi_1^0 + c_2 E \Psi_2^0. \quad (16.39)$$

Умножая слева это уравнение на Ψ_1^{0*} и интегрируя по всему объему, получим:

$$c_1 E_0 \langle \Psi_1^0 | \Psi_1^0 \rangle + c_2 E_0 \langle \Psi_1^0 | \Psi_2^0 \rangle + c_1 \langle \Psi_1^0 | \widehat{W} | \Psi_1^0 \rangle + c_2 \langle \Psi_1^0 | \widehat{W} | \Psi_2^0 \rangle = c_1 E \langle \Psi_1^0 | \Psi_1^0 \rangle + c_2 E \langle \Psi_1^0 | \Psi_2^0 \rangle. \quad (16.40)$$

Аналогично после умножения (16.39) слева на Ψ_2^{0*} и интегрирования получим следующее уравнение:

$$c_1 E_0 \langle \Psi_2^0 | \Psi_1^0 \rangle + c_2 E_0 \langle \Psi_2^0 | \Psi_2^0 \rangle + c_1 \langle \Psi_2^0 | \widehat{W} | \Psi_1^0 \rangle + c_2 \langle \Psi_2^0 | \widehat{W} | \Psi_2^0 \rangle = c_1 E \langle \Psi_2^0 | \Psi_1^0 \rangle + c_2 E \langle \Psi_2^0 | \Psi_2^0 \rangle. \quad (16.41)$$

Из (16.40) и (16.41) с учетом условия ортонормировки волновых функций получается система двух линейных однородных уравнений

$$\begin{cases} c_1(E_0 - E + W_{11}) + c_2 W_{12} = 0, \\ c_1 W_{21} + c_2(E_0 - E + W_{22}) = 0. \end{cases} \quad (16.42)$$

Эта система имеет нетривиальное решение, если определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных c_1 и c_2 , равен нулю:

$$\begin{vmatrix} (E_0 - E + W_{11}) & W_{12} \\ W_{21} & (E_0 - E + W_{22}) \end{vmatrix} = 0. \quad (16.43)$$

Из (16.43) находим уровни энергии возмущенной системы

$$E = E_0 + \frac{W_{11} + W_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{W_{11} - W_{22}}{2}\right)^2 + |W_{12}|^2}. \quad (16.44)$$

Из (16.44) следует, что включение возмущения приводит к снятию вырождения, свойственного невозмущенной системе (рис. 21):

$$E_1 = E_0 + \frac{W_{11} + W_{22}}{2} - \sqrt{\left(\frac{W_{11} - W_{22}}{2}\right)^2 + |W_{12}|^2}, \quad (16.45)$$

$$E_2 = E_0 + \frac{W_{11} + W_{22}}{2} + \sqrt{\left(\frac{W_{11} - W_{22}}{2}\right)^2 + |W_{12}|^2}. \quad (16.46)$$

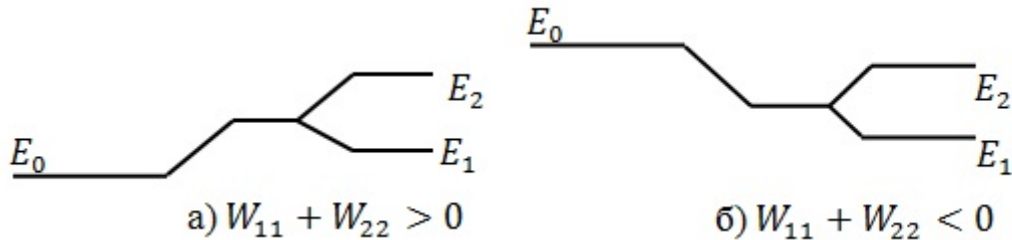


Рис. 21. Расщепление невозмущенного уровня E_0 на два уровня: E_1 и E_2

Величина расщепления определяется выражением

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 2 \sqrt{\left(\frac{W_{11} - W_{22}}{2}\right)^2 + |W_{12}|^2}. \quad (16.47)$$

Обобщение на случай n -кратного вырождения приводит к секулярному (или вековому) уравнению

$$\begin{vmatrix} (E_0 - E + W_{11}) & W_{12} \dots & W_{1n} \\ W_{21} & (E_0 - E + W_{22}) \dots & W_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ W_{n1} & W_{n2} \dots & (E_0 - E + W_{nn}) \end{vmatrix} = 0, \quad (16.48)$$

решением которого являются n корней, т.е. n уровней энергии. Таким образом, главное влияние возмущения состоит в снятии вырождения – полностью или частично.

Рассмотренная теория позволяет объяснить образование энергетических зон в кристаллах в одноэлектронной зонной теории. Пусть кристалл образован из N одинаковых атомов. Электрон может находиться в каждом из атомов в состоянии Ψ_n с энергией E_n , поэтому уровень E_n является N – кратно вырожденным. При сближении атомов волновые функции перекрываются, т.е. атомы возмущают друг друга. Поэтому вырождение снимается и каждый первоначально вырожденный уровень расщепляется в энергетическую зону (рис. 22 а).

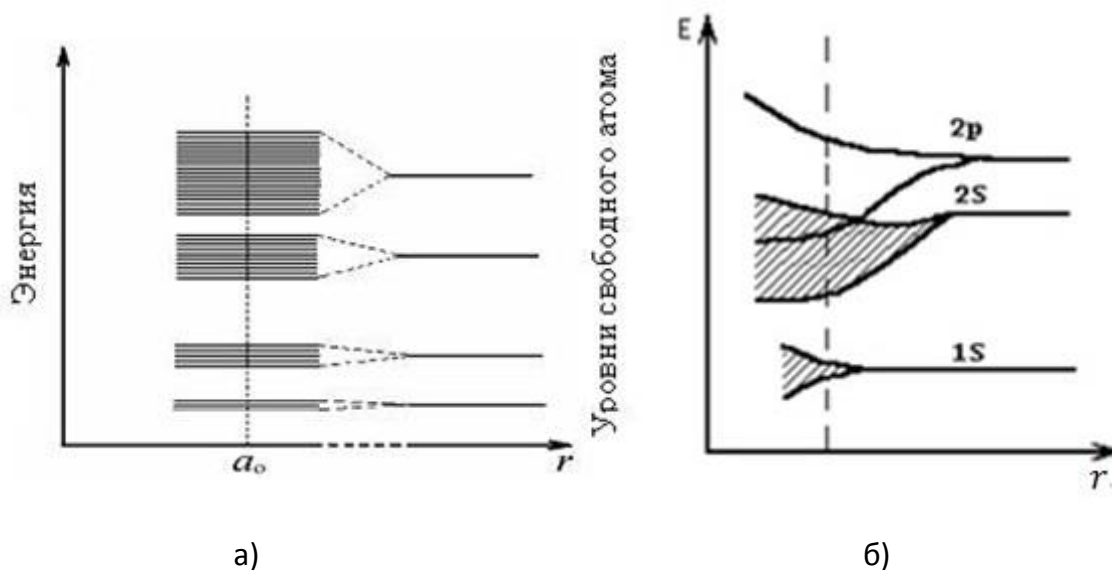


Рис. 22. Схема образования энергетических зон в кристалле (a_0 – расстояние между атомами твердого тела)

При достаточном сближении атомов энергетические зоны, возникающие из разных атомных уровней, могут настолько расшириться, что оказывается возможным их перекрытие (рис. 22 б). Взаимное расположение зон и степень их заполнения электронами определяет тип электропроводности кристалла (металлы, полупроводники, диэлектрики).

Лекция 17. Теория нестационарных возмущений

Одной из важнейших задач квантовой механики является вычисление вероятности перехода из одного квантового состояния в другое (например, вероятности того, что под влиянием падающего света электрон в атоме перейдет в возбужденное состояние или, наоборот, из возбужденного в более низкое состояние). Вначале рассмотрим общую теорию квантовых переходов под влиянием возмущения, зависящего от времени, а затем применим ее для построения квантовой теории излучения и поглощения света.

1. Вероятность квантовых переходов под влиянием периодического возмущения

Рассмотрим систему, состоящую из совокупности n невырожденных уровней (рис. 23) в отсутствие возмущения (т.е. каждому уровню соответствует только одно квантовое состояние).

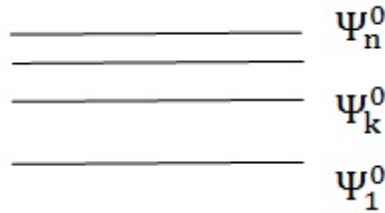


Рис. 23. Система невырожденных уровней в отсутствие возмущения

Невозмущенное уравнение Шрёдингера ($\widehat{W} = 0$) имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_k^0}{\partial t} = \widehat{H}_0 \Psi_k^0. \quad (17.1)$$

При наложении возмущения $\widehat{W}(t)$, зависящего от времени, уравнение Шрёдингера принимает следующий вид

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\widehat{H}_0 + \widehat{W})\Psi. \quad (17.2)$$

Представим волновую функцию в виде суперпозиции невозмущенных функций:

$$\Psi = \sum_k C_k(t) \Psi_k^0(\vec{r}, t). \quad (17.3)$$

Поскольку в рассматриваемом случае стационарные состояния отсутствуют, задача заключается в том, чтобы найти вероятность квантового перехода системы в некоторое состояние Ψ_k (в отличие от стационарной теории возмущений, где можно рассчитать новые уровни энергии при наличии наложенного возмущения). Таким образом, необходимо найти $|C_k|^2$.

Подставим функцию (17.3) в уравнение (17.2), затем домножим слева каждый член на комплексно сопряженную волновую функцию Ψ_m^{0*} и проинтегрируем по всему объёму:

$$\int_V \Psi_m^{0*} \left| i\hbar \sum_k \frac{\partial C_k}{\partial t} \Psi_k^0 + i\hbar \sum_k C_k \frac{\partial \Psi_k^0}{\partial t} = \hat{H}_0 \sum_k C_k \Psi_k^0 + \hat{W} \sum_k C_k \Psi_k^0. \right.$$

Сокращая с учетом (17.1) одинаковые члены, получим

$$i\hbar \sum_k \frac{\partial C_k}{\partial t} \int_V \Psi_m^{0*} \Psi_k^0 dV = \sum_k C_k \int_V \Psi_m^{0*} \hat{W} \Psi_k^0 dV. \quad (17.4)$$

Представим невозмущенные функции в виде

$$\begin{aligned} \Psi_k^0 &= \Psi_k^0(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^0 t}, \\ \Psi_m^{0*} &= \Psi_m^{0*}(\vec{r}) e^{\frac{i}{\hbar} E_m^0 t}. \end{aligned}$$

Подставляя их в уравнение (17.4), получим

$$i\hbar \frac{\partial C_m}{\partial t} = \sum_k C_k \langle \Psi_m^0(\vec{r}) | \hat{W} | \Psi_k^0(\vec{r}) \rangle e^{i\omega_{mk}t}. \quad (17.5)$$

Это уравнение является точным. Однако трудность его решения заключается в том, что (17.5) представляет собой систему k алгебраических уравнений. Приближенное решение (17.5) предложено Дираком.

Представим коэффициенты разложения волновой функции в виде ряда

$$C_k = C_k^{(0)} + C_k^{(1)} + \dots \quad (17.6)$$

Тогда уравнение (17.5) примет вид

$$i\hbar \frac{\partial C_m^{(1)}}{\partial t} = \sum_k C_k^{(0)} W_{mk} e^{i\omega_{mk}t} + \sum_k C_k^{(1)} W_{mk} e^{i\omega_{mk}t}. \quad (17.7)$$

Рассмотрим медленно меняющиеся амплитуды (рис. 24). Пусть при $t = 0$ выполняются условия: $C_k(0) = C_n$, $|C_n|^2 = 1$ (система длительно пребывает в состоянии Ψ_n). Тогда будем иметь:

$$C_k^{(0)} = 1, \quad W_{mk} = W_{mn}.$$

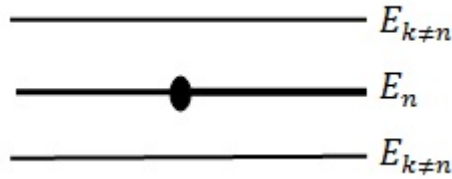


Рис. 24. Система стационарно пребывает в состоянии Ψ_n

В уравнении (17.7) сохраним только члены первого порядка малости, т.е. первое слагаемое, тогда получим

$$i\hbar \frac{\partial C_m^{(1)}}{\partial t} = W_{mn} e^{i\omega_{mn}t}, \quad (17.8)$$

откуда следует, что в первом приближении теории возмущений

$$C_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{mn} e^{i\omega_{mn}t} dt. \quad (17.9)$$

Тогда вероятность перехода из состояния E_n в состояние E_m будет равна

$$\mathcal{P}_{nm} = |C_m^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t W_{mn} e^{i\omega_{mn}t} dt \right|^2. \quad (17.10)$$

Пусть возмущение меняется по гармоническому закону:

$$\hat{W} = \hat{W}_0 \cos \omega t = \frac{\hat{W}_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \rightarrow \hat{W}_0 e^{-i\omega t} + \hat{W}_0 e^{i\omega t}. \quad (17.11)$$

(С целью упрощения дальнейших вычислений множитель $\frac{1}{2}$ включен в амплитудную часть оператора возмущения).

Подставляя это периодически меняющееся возмущение в (17.9), получим

$$C_m^{(1)} = \frac{W_{0,mn}}{i\hbar} \left[\int_0^t e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} dt + \int_0^t e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} dt \right].$$

После интегрирования будем иметь следующее выражение

$$C_m^{(1)} = -\frac{W_{0,mn}}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} \right]. \quad (17.12)$$

Формула (17.12) содержит в себе два важных случая:

а) Резонансное поглощение

$$E_m^0 - E_n^0 - \hbar\omega = 0,$$

$$E_m^0 = E_n^0 + \hbar\omega.$$

б) Резонансное излучение

$$E_m^0 - E_n^0 + \hbar\omega = 0,$$

$$E_m^0 = E_n^0 - \hbar\omega.$$



Рис. 25. Резонансное поглощение (а) и резонансное излучение (б) кванта энергии $\hbar\omega$ электромагнитного поля

Рассмотрим случай а), когда имеет место резонансное поглощение энергии. При этом в (17.12) следует ограничиться первым членом в квадратной скобке:

$$C_m^{(1)} = -\frac{W_{0,mn}}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right].$$

Это позволяет вычислить вероятность квантового перехода в состояние Ψ_m :

$$|C_m^{(1)}|^2 = \frac{|W_{0,mn}|^2}{\hbar^2} \frac{|e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1|^2}{(\omega_{mn} - \omega)^2}. \quad (17.13)$$

С целью преобразования полученного выражения учтём, что

$$(e^{ix} - 1)(e^{-ix} - 1) = 2(1 - \cos x) = 4\sin^2 \frac{x}{2},$$

где

$$x = (\omega_{mn} - \omega)t.$$

Далее введём следующее обозначение:

$$\alpha = \frac{(\omega_{mn} - \omega)}{2}.$$

Тогда получим следующее выражение для вероятности квантовых переходов

$$|C_m^{(1)}|^2 = \frac{|W_{0,mn}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\alpha t)}{\alpha^2} \left(\frac{t}{t}\right) \left(\frac{\pi}{\pi}\right). \quad (17.14)$$

Пусть время действия возмущения много больше периода его изменения: $t \gg T$ (для электромагнитной волны $T \sim 10^{-15}$ с, а время воздействия $t \sim 1$ с).

Учтем одно из представлений δ -функции Дирака:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\alpha t)}{\pi \alpha^2 t} = \delta(\alpha) = \begin{cases} \infty, & \text{если } \alpha = 0 \\ 0, & \text{если } \alpha \neq 0 \end{cases}.$$

Из (17.14) получим следующее выражение для вероятности квантовых переходов:

$$|C_m^{(1)}|^2 = \frac{|W_{0,mn}|^2}{\hbar^2} \pi \delta\left(\frac{(\omega_{mn} - \omega)}{2}\right) t. \quad (17.15)$$

Таким образом, вероятность перехода из Ψ_n в состояние Ψ_m пропорциональна времени воздействия на систему:

$$|C_m^{(1)}|^2 \sim t. \quad (17.16)$$

Вероятность квантового перехода в единицу времени в первом приближении теории возмущений имеет вид

$$\mathcal{P}_{nm}^{(1)} = \frac{|C_m^{(1)}|^2}{t}, \quad (17.17)$$

т.е.

$$\mathcal{P}_{nm}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |W_{0,mn}|^2 \delta(\omega_{mn} - \omega). \quad (17.18)$$

При переходе от (17.15) к (17.18) учтено ещё одно важное свойство δ -функции Дирака:

$$\delta\left(\frac{x}{a}\right) = a\delta(x).$$

Вероятность квантовых переходов (17.18) можно выразить через разность энергий:

$$\mathcal{P}_{nm}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{0,mn}|^2 \delta(E_m^0 - E_n^0 - \hbar\omega). \quad (17.19)$$

Роль δ -функции в (17.18) и (17.19) состоит в том, что она обеспечивает выполнение закона сохранения энергии.

2. Вероятность электрических дипольных переходов в электромагнитном поле

Рассмотрим диполь (рис. 26) в поле электромагнитной волны с напряженностью $\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$.

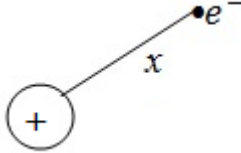


Рис. 26. Диполь в электрическом поле \mathcal{E}_x

Добавка к энергии в этом поле определяется выражением

$$\hat{W} = -(\hat{p}\hat{\mathcal{E}}) = -e\mathcal{E}x = -\frac{e\mathcal{E}_0 x}{2}(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}). \quad (17.20)$$

Подставим оператор возмущения \hat{W} в (17.18):

$$\mathcal{P}_{nm}^{(1)} = \frac{2\pi e^2 \mathcal{E}_0^2}{\hbar} \frac{1}{4} |x_{mn}|^2 \delta(\omega_{mn} - \omega). \quad (17.21)$$

Выразим амплитуду \mathcal{E}_0 напряженности электрического поля электромагнитной волны через плотность энергии ρ . Из курса электродинамики известно, что

$$\rho = \frac{\mathcal{E}^2 + H^2}{8\pi}.$$

В вакууме $\mathcal{E} = H$, поэтому

$$\rho = \frac{\mathcal{E}^2}{4\pi} = \frac{\mathcal{E}_x^2 + \mathcal{E}_y^2 + \mathcal{E}_z^2}{4\pi}. \quad (17.22)$$

Усредним по периоду колебаний электромагнитной волны, учитывая изотропность излучения:

$$\bar{\rho} = \frac{\overline{\mathcal{E}_x^2} + \overline{\mathcal{E}_y^2} + \overline{\mathcal{E}_z^2}}{4\pi} = 3 \frac{\overline{\mathcal{E}_x^2}}{4\pi} = \frac{3}{4\pi} \mathcal{E}_0^2 \overline{\cos^2 \omega t} = \frac{3}{8\pi} \mathcal{E}_0^2, \quad (17.23)$$

откуда получим:

$$\mathcal{E}_0^2 = \frac{8\pi}{3} \bar{\rho}. \quad (17.24)$$

Подставляя это выражение в формулу (17.21) для вероятности квантовых переходов, получим:

$$\mathcal{P}_{nm}^{(1)} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\text{ex}_{mn}|^2 \bar{\rho} \delta(\omega_{mn} - \omega). \quad (17.25)$$

Интегрируя это выражение по всем частотам, получим вероятность электрических дипольных переходов на частоте $\omega = \omega_{mn}$:

$$\int \mathcal{P}_{nm}^{(1)} d\omega = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\text{ex}_{mn}|^2 \bar{\rho}|_{\omega=\omega_{mn}}. \quad (17.26)$$

3. Коэффициенты Эйнштейна

В 1916 году А. Эйнштейн построил статистическую теорию излучения, в которой показал, что формула Планка (1900 г.) для спектральной плотности энергии теплового электромагнитного излучения может быть получена без использования модели осциллятора.

Рассмотрим двухуровневую атомную систему (рис. 27). Пусть число атомов в нижнем энергетическом состоянии (энергия E_n) будет N_n , а в верхнем состоянии (энергия E_m) – N_m . Эйнштейн установил, что возможны два типа квантовых переходов: спонтанный и индуцированный электромагнитным полем. Таким образом, возможны три процесса: спонтанное излучение, вынужденное излучение и вынужденное поглощение, которые характеризуются коэффициентами Эйнштейна A_{mn} , B_{mn} , B_{nm} .

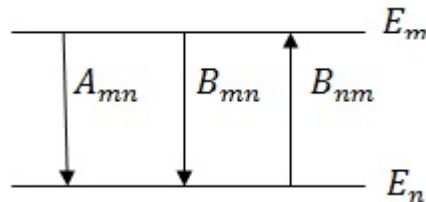


Рис. 27. Три возможности изменения состояний атома

Рассмотрим каждый из указанных процессов.

1) Спонтанное излучение. Этот переход происходит без внешних воздействий. Число спонтанных переходов за время dt с испусканием электромагнитного излучения определяется выражением

$$dN_{mn} = A_{mn}N_m dt, \quad (17.27)$$

где

$$A_{mn} = \frac{dN_{mn}}{N_m dt} \quad (17.28)$$

есть вероятность самопроизвольного перехода в единицу времени.

2) Индуцированное (вынужденное) излучение обусловлено электромагнитным полем, в котором находится атомная система. Число вынужденных переходов из возбужденного состояния E_m в основное состояние E_n пропорционально плотности энергии ρ_{mn} электромагнитного излучения соответствующей частоты:

$$dN_{mn} = B_{mn}N_m\rho_{mn}dt. \quad (17.29)$$

При этом вероятность вынужденного перехода в единицу времени определяется выражением

$$B_{mn}\rho_{mn} = \frac{dN_{mn}}{N_m dt}. \quad (17.30)$$

3) Индуцированное (вынужденное) поглощение соответствует квантовому переходу атома с уровня E_n на возбужденный уровень E_m под влиянием электромагнитного поля. Число таких переходов за время dt определяется выражением

$$dN_{nm} = B_{nm}N_n\rho_{nm}dt, \quad (17.31)$$

где

$$B_{nm}\rho_{nm} = \frac{dN_{nm}}{N_n dt} \quad (17.32)$$

есть вероятность вынужденных переходов в единицу времени с поглощением энергии, $\rho_{mn} = \rho_{nm} = \rho$ – средняя плотность энергии электромагнитного излучения на частоте ω_{mn} .

Если система находится в равновесии с электромагнитным излучением, то населенности уровней N_n и N_m постоянны и вероятность перехода атомов вверх равна вероятности перехода вниз: $dN_{nm} = dN_{mn}$. Таким образом, в условиях статистического равновесия должно выполняться равенство

$$A_{mn}N_m + B_{mn}\rho N_m = B_{nm}\rho N_n. \quad (17.33)$$

Отсюда

$$\rho = \frac{A_{mn}}{B_{nm} \frac{N_n}{N_m} - B_{mn}}. \quad (17.34)$$

Населенности уровней подчиняются распределению Больцмана

$$N_m = ce^{-\frac{E_m}{kT}}, \quad N_n = ce^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (17.35)$$

поэтому

$$\frac{N_n}{N_m} = e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} = e^{\frac{\hbar\omega_{mn}}{kT}}.$$

Подставляя это выражение в (17.34), получим

$$\rho = \frac{A_{mn}}{B_{mn}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{mn}}{kT}} - 1}. \quad (17.36)$$

Эта формула совпадает с формулой Планка для плотности энергии равновесного излучения

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (17.37)$$

при выполнении следующего условия:

$$\frac{A_{mn}}{B_{mn}} = \frac{\hbar\omega_{mn}^3}{\pi^2 c^3}. \quad (17.38)$$

Отсюда находим связь между коэффициентами Эйнштейна

$$A_{mn} = \frac{\hbar\omega_{mn}^3}{\pi^2 c^3} B_{mn}. \quad (17.39)$$

Для вычисления коэффициента B_{mn} учтем, что согласно (17.32) произведение $B_{mn} \rho$ дает вероятность квантового перехода в единицу времени, так же как и формула (17.26). Поэтому

$$B_{mn} \rho = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \rho |ex_{mn}|^2. \quad (17.40)$$

Из (17.40) следует, что

$$\boxed{B_{mn} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |ex_{mn}|^2}. \quad (17.41)$$

С учетом (17.38) и (17.41) получаем выражение для коэффициента A_{mn} :

$$A_{mn} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} |ex_{mn}|^2. \quad (17.42)$$

Установим соответствие с электродинамикой Максвелла. Интенсивность спонтанного излучения можно записать в следующем виде:

$$J_{mn} = \hbar\omega_{mn}A_{mn} = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} |ex_{mn}|^2. \quad (17.43)$$

Как известно, в классической электродинамике интенсивность излучения осциллятора определяется выражением:

$$J = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{x}^2 = \frac{2e^2}{3c^3} \omega^4 x^2. \quad (17.44)$$

Мы видим, что формулы (17.44) (17.43) имеют сходную структуру. Но в теории Эйнштейна появляются, во-первых, матричные элементы координаты x_{mn} и, во-вторых, частоты ω_{mn} квантовых переходов вместо частоты колебаний осциллятора, что предсказывал еще Бор на основе принципа соответствия! Выражение (17.43) можно записать в виде

$$J_{mn} = 2 \frac{2e^2}{3c^3} \omega_{mn}^4 |x_{mn}|^2, \quad (17.45)$$

где множитель 2 учитывает две поляризации электромагнитной волны.

В своей работе 1916 г. «Испускание и поглощение излучения по квантовой теории» Эйнштейн пишет: «Конечно, я охотно признаю, что три гипотезы, касающиеся спонтанного и индуцированного излучения, вовсе не становятся достоверными результатами оттого, что они ведут к формуле излучения Планка. Однако простота гипотез, общность и непринужденность рассмотрения, а также естественный переход к предельному случаю линейного осциллятора Планка (в смысле классической электродинамики и механики) позволяют мне считать весьма вероятным, что это рассмотрение станет основой будущих теоретических представлений...» [36, с. 391].

Эйнштейн оказался прав: его фундаментальная работа стала теоретической базой для рождения квантовой радиофизики (квантовой электроники). Она стала основой для создания квантовых генераторов и усилителей электромагнитного излучения (лазеров, мазеров, разеров и т.п.).

В отсутствие равновесия между излучением и поглощением

$$dE_{\text{погл}} - dE_{\text{изл}} = \hbar\omega_{mn}[B(N_n - N_m)\rho - AN_m]dt. \quad (17.46)$$

Полагая, что $A \ll B$, приходим к следующим выводам:

- 1) Если $N_m < N_n$, $dE_{\text{погл}} > dE_{\text{изл}}$, то система будет поглощать энергию.
- 2) Если $N_m > N_n$, $dE_{\text{изл}} > dE_{\text{погл}}$, то будет иметь место излучение энергии. Такого эффекта не было в классической физике.

4. Правила отбора для орбитального и магнитного квантовых чисел при электрических дипольных переходах

Процесс излучения и поглощения электромагнитных волн регулируется матричными элементами координаты x_{mn} . Согласно (17.21) вероятность квантового перехода $\mathcal{P}_{nm}^{(1)} \neq 0$, если $x_{mn} \neq 0$. Поэтому рассмотрим матричный элемент координаты, выбрав в качестве невозмущенных волновых функций состояния электрона в атоме водорода

$$x_{mn} = \int_V \Psi_m^* x \Psi_n dV,$$

где волновые функции содержат радиальную и угловую часть:

$$\begin{aligned} \Psi_n &= R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = R_{n\ell}(r)P_{\ell}^m(\cos\theta)e^{im\varphi}, \\ \Psi_m &= R_{n'\ell'}(r)P_{\ell'}^{m'}(\cos\theta)e^{im'\varphi}, \\ \Psi_m^* &= R_{n'\ell'}(r)P_{\ell'}^{m'}(\cos\theta)e^{-im'\varphi}. \end{aligned}$$

При этом состояние электрона характеризуется набором трёх квантовых чисел (n, ℓ, m). Учтём, что элемент объёма в сферической системе координат имеет вид

$$dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi,$$

а координата x связана с координатами сферической системы соотношением

$$x = r \sin\theta \cos\varphi.$$

Выделим зависимость от φ :

$$\begin{aligned}
x_{mn} &\sim \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} \cos\varphi e^{im\varphi} d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} \frac{(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})}{2} d\varphi = \\
&= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'-1)\varphi} d\varphi + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'+1)\varphi} d\varphi = \frac{e^{i(m-m'+1)2\pi} - 1}{2i(m-m'+1)} + \\
&+ \frac{e^{i(m-m'-1)2\pi} - 1}{2i(m-m'-1)}. \tag{17.48}
\end{aligned}$$

В силу условия однозначности волновых функций

$$\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi)$$

числители (17.48) обращаются в нуль, поэтому для того, чтобы матричные элементы x_{mn} были отличны от нуля, необходимо приравнять к нулю знаменатели:

$$\begin{cases} 1) m - m' + 1 = 0, \\ \quad m' = m + 1, \\ 2) m - m' - 1 = 0, \\ \quad m' = m - 1. \end{cases}$$

Таким образом, изменение магнитного квантового числа удовлетворяет следующему условию:

$$m' = m \pm 1. \tag{17.49}$$

Аналогичный результат получится для матричного элемента y_{mn} , если учесть, что

$$y = r \sin\theta \sin\varphi.$$

Тогда остается рассмотреть z_{mn} . Учтём, что

$$z = r \cos\theta.$$

Тогда получим

$$z_{mn} \sim \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = \frac{e^{i(m-m')2\pi} - 1}{i(m-m')} \neq 0, \tag{17.50}$$

если

$$m - m' = 0, \quad m = m'. \tag{17.51}$$

Таким образом, согласно (17.49) и (17.51) правила отбора для магнитного квантового числа имеют вид:

$$\boxed{m' = m; m \pm 1, \text{ или } \Delta m = 0, \pm 1,} \tag{17.52}$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \dots \pm m_{\max}$. Т.е. возможны только такие квантовые переходы, при которых магнитное квантовое число либо не изменяется, либо меняется на ± 1 .

Казалось бы, из правил отбора (17.52) для магнитного квантового числа автоматически следует: $\Delta \ell = 0, \pm 1$. Однако рассмотрим матричный элемент координаты при $\ell = \ell'$. Имеем:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\ell}^* x \Psi_{\ell} dx = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi_{\ell}|^2 dx = 0,$$

поскольку подынтегральное выражение является нечётным, а интеграл берётся в симметричных пределах. Таким образом, надо потребовать, чтобы выполнялось условие

$$\ell \neq \ell'!$$

Учитывая, что $m'_{\max} = m_{\max} \pm 1$, приходим к правилам отбора для орбитального квантового числа:

$$\boxed{\ell' = \ell \pm 1, \text{ или } \Delta \ell = \pm 1}. \quad (17.53)$$

Таким образом, возможны только такие электрические дипольные переходы, при которых орбитальное квантовое число изменяется на ± 1 .

Правило отбора (17.53) согласуется с эмпирическим правилом Лапорта: электрические дипольные переходы разрешены между состояниями с противоположной четностью. Для обоснования этого правила определим четность состояния частицы, имеющей определенный момент импульса, т.е. определенное значение ℓ (понятие четности было введено в лекции 8).

Преобразование инверсии ($x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$) в сферической системе координат сводится к замене

$$\theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi, \quad r \rightarrow r. \quad (17.54)$$

Четность волновых функций, описывающих движение частицы в центрально-симметричном поле, совпадает с четностью сферических функций $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$, определенных в лекции 13. В результате преобразования инверсии (17.54) получим

$$\cos \theta \rightarrow -\cos \theta, \quad e^{im\varphi} \rightarrow (-1)^m e^{im\varphi}. \quad (17.55)$$

Преобразование присоединенного полнома Лежандра $P_\ell^m(\cos\theta)$ при изменении знака его аргумента определяется из формулы (13.46). Так как $P_\ell(-x) = (-1)^\ell P_\ell(x)$, то $P_\ell^m(-x) = (-1)^{\ell+m} P_\ell^m(x)$. Учитывая множитель $(-1)^m$, который дает функция $e^{im\varphi}$, находим, что в результате инверсии волновая функция в целом умножается на множитель $(-1)^\ell$, который определяет четность состояния. Таким образом,

$$\lambda_p = (-1)^\ell = \begin{cases} 1 & \text{для } \ell = 0, 2, 4, \dots \\ -1 & \text{для } \ell = 1, 3, 5, \dots \end{cases} \quad (17.56)$$

Изменение $\Delta\ell = \pm 1$ означает, что электрическое дипольное излучение происходит путем изменения четности:

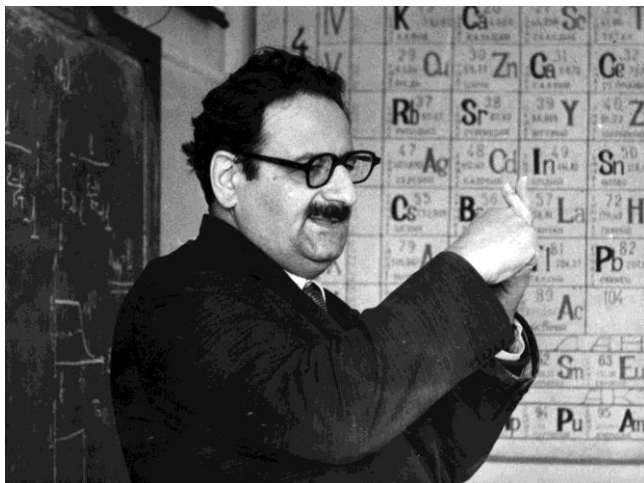
$$\lambda'_p = (-1)^{\ell'} = (-1)^{(\ell\pm 1)} = -\lambda_p. \quad (17.57)$$

Полученное правило иллюстрируется с помощью таблицы 6.

Таблица 6

Орбитальные состояния	s	p	d	f	g
ℓ	0	1	2	3	4
λ_p	1	-1	1	-1	1
четность	четное	нечетное	четное	нечетное	четное

ТЕМА 6. СПИН И ТОЖДЕСТВЕННОСТЬ ЧАСТИЦ



*Почти «на пальцах»,
как волшебник,
Любой эффект изложит он,
И будет счастлив собеседник,
Усвоив непростой закон.
Он про статистику и спины
Простым расскажет языком,
Включив в расчеты величины
С «хорошим» квантовым числом.*

Профессор М.С. Свирский на лекции. Магнитогорский пединститут, 1975 г.

Лекция 18. Спин электрона

1. Экспериментальные доказательства существования спина электрона

Теория Шрёдингера объясняет наличие только орбитальных механического и магнитного моментов, обусловленных движением заряженного электрона по орбите атома. При этом состояние электрона характеризуется набором трех целых квантовых чисел: главного (n), орбитального (ℓ) и магнитного (m). Анализ опытных фактов показал недостаточность теории Шрёдингера и привел к необходимости введения нового квантового числа, связанного со спином.

Гипотезу о существовании спина электрона сформулировали в 1925 году голландские физики Сэмюэл Гаудсмит и Джордж Уленбек. Они высказали предположение о том, что электрон наряду с орбитальным моментом импульса обладает

собственным механическим и связанным с ним собственным магнитным моментом. Собственный момент импульса получил название «спин» (от английского слова «to spin» – вертеть). Таким образом, электрон стал рассматриваться не как материальная точка, а как вращающийся заряженный волчок.

Рассмотрим опытные факты, из которых вытекает существование спина электрона.

1. Дублетная структура спектров щелочных металлов.

Спектральные линии атомов, имеющих один оптический электрон, оказались более сложными, чем это следовало из теории движения электрона в поле центральных сил. Например, в атоме натрия желтая линия, соответствующая переходу $3p \rightarrow 3s$, оказывается двойной (рис. 28). Вместо одной спектральной линии наблюдается дублет – две очень близкие линии: $\lambda_1 = 5889 \text{ \AA}$ и $\lambda_2 = 5895 \text{ \AA}$, отличающиеся всего на 6 ангстрем. Такой дублет можно объяснить в предположении, что уровень $3s$ является одиночным, а уровень $3p$ – двойной, т.е. имеются два уровня: $3p_1$ и $3p_2$. Но причина такой двойственности не выяснялась в рамках теории Шрёдингера.

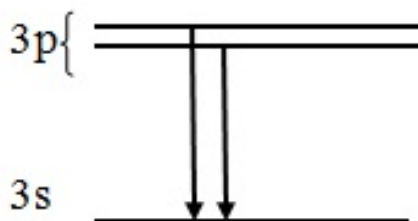


Рис. 28. Дублетная структура уровня $3p$

В состоянии $3s$ орбитальное и магнитное квантовые числа равны нулю: $\ell = 0$, $m = 0$. В $3p$ -состоянии $\ell = 1$, $m = 0, +1, -1$. Согласно правилам отбора для магнитного квантового числа ($\Delta m = 0, \pm 1$) можно ожидать появления трех линий при переходе $3p \rightarrow 3s$. Но в отсутствие магнитного поля состояния $m = 0, \pm 1$ неразличимы, поэтому должен наблюдаться только один квантовый переход и одна линия в спектре излучения.

Происхождение дублетной структуры спектра можно объяснить в предположении, что у электрона имеется собственный магнитный момент, который взаимодействует с магнитным полем орбитального тока. Такие токи существуют во всех состояниях (p, d, f, ...), кроме s-состояния, в котором орбитальный момент равен нулю. В зависимости от ориентации спинового магнитного момента электрона (вдоль магнитного поля или против него) получаются два состояния с различной энергией. Поэтому 3p-уровень оказывается расщепленным на два подуровня, что приводит к возможности двух квантовых переходов с близкими длинами волн.

Таблица 7

Теория Шрёдингера	Гипотеза Гаудсмита и Уленбека
$K = \hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}$	$S = \hbar\sqrt{\ell_s(\ell_s + 1)}$
$K_z = m\hbar$	$S_z = m_s \hbar$
$m = 0, \pm 1, 2, \pm 3 \dots \pm \ell$	$m_s = \pm \frac{1}{2}$
$N_\ell = 2\ell + 1$	$N_{\ell_s} = 2\ell_s + 1 = 2, \quad \ell_s = \frac{1}{2}$

В таблице 7 приведено сравнение описания состояния электрона в центрально-симметричном поле без учета спина и согласно гипотезе Гаудсмита–Уленбека. Впервые появляются полуцелые квантовые числа: спиновое квантовое число $\ell_s = \frac{1}{2}$, определяющее собственный механический момент электрона (спин), и магнитное спиновое квантовое число $m_s = \pm 1/2$, определяющее проекцию спина на ось z. При этом число состояний (число проекций спина на ось z) $N_{\ell_s} = 2$ и собственный механический момент электрона $S = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$.

Попытаемся найти наглядное классическое изображение новой степени свободы электрона (рис. 29). Рассматривая электрон как вращающийся заряженный шарик, оценим скорость точек, находящихся на экваторе:

$$rm_0v \sim \hbar \frac{\sqrt{3}}{2},$$

откуда находим, что

$$v \sim \frac{\hbar\sqrt{3}}{2m_0r}$$

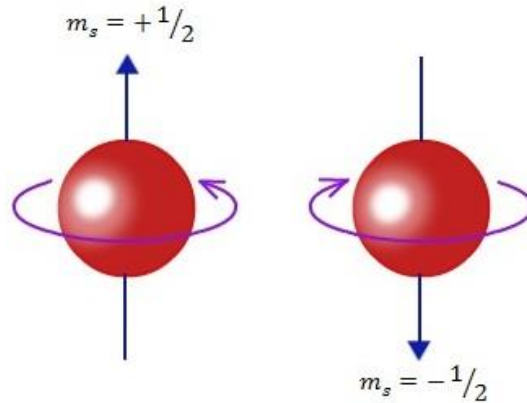


Рис. 29. Наглядная классическая модель спина

Подставляя в эту формулу классический радиус электрона $r \sim 10^{-13}$ см, массу электрона $m_0 \sim 10^{-27}$ г, получим, что

$$v \sim 300 \cdot 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{см}}{\text{с}} \sim 300 \cdot c.$$

Таким образом, скорость точек поверхности в 300 раз превышает скорость света! Следовательно, электрон нельзя рассматривать как вращающийся классический шарик. Спин не допускает классической интерпретации. Это внутреннее свойство электрона, такое же, как его заряд или масса. Строго это свойство вытекает из релятивистской квантовой теории Дирака (1928 г.).

2. Опыты Штерна и Герлаха (1921 г.).

Узкий пучок атомов серебра пропускался через сильно неоднородное магнитное поле, создаваемое специальным выбором формы полюсных наконечников (рис. 30). Если атом имеет магнитный момент μ , то в магнитном поле напряженности \vec{H} он приобретает потенциальную энергию, равную

$$U = -(\vec{\mu} \vec{H}) = -\mu H \cos\theta, \quad (18.1)$$

где θ – угол между направлением магнитного поля и направлением магнитного момента атома. Сила, действующая на атом со стороны неоднородного поля, градиент которого направлен вдоль оси Z (перпендикулярно к атомному пучку), равна

$$F = -\frac{\partial U}{\partial z} = \mu \frac{\partial H}{\partial z} \cos\theta. \quad (18.2)$$

Согласно классическим представлениям возможны все ориентации магнитного момента атома (т.е. любые углы θ), следовательно, сила могла бы принимать подряд все значения от $-\mu \frac{\partial H}{\partial z}$ до $+\mu \frac{\partial H}{\partial z}$. На самом деле в опытах Штерна и Герлаха на пластинке (P-P) получались два резких изображения щели. Это означает, что проекция магнитного момента может принимать только два значения.

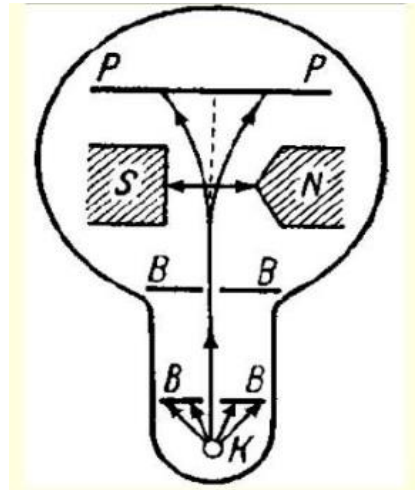


Рис. 30. Схема опытов Штерна и Герлаха

Однако о каком магнитном моменте идет речь? Внешний (валентный) электрон в атоме серебра находится в s-состоянии ($\ell = 0, m = 0$), и поэтому его орбитальный механический и магнитный момент должен равняться нулю:

$$K = \hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)} = 0,$$

$$K_z = m\hbar = 0,$$

$$\mu_z = \frac{e}{2m_0c} K_z = 0.$$

Для объяснения наблюдаемых результатов необходимо допустить, что электрон кроме орбитального момента имеет еще собственный механический момент (спин) и связанный с ним собственный магнитный момент. Расщепление пучка на две компоненты свидетельствует о том, что возможны лишь две ориентации спинового магнитного момента относительно направления магнитного поля. Таким образом, имеет место пространственное квантование собственного магнитного момента электрона. Величина отклонения пучков соответствует значению магнитного момента, который равен магнетону Бора

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0c} = 9 \cdot 10^{-21} \frac{\text{эрг}}{\text{Гс}},$$

где e – заряд электрона, m_0 – его масса. Эта величина представляет собой квант магнитного момента. Опыты, проведенные с атомами водорода и щелочных металлов, показали тот же самый результат.

3. Опыты Эйнштейна и де Гааза (1915 г.).

Внутри проволочной катушки на тонкой кварцевой нити подвешивался цилиндр из ферромагнитного материала (рис. 31). При пропускании тока через катушку образец намагничивается, т.е. его элементарные магнитики ориентируются по полю. Если изменить направление тока, то стержень перемагничивается.



Рис. 31. Схема опыта Эйнштейна и де Гааза

Вместе с этим он приобретает момент импульса и начинает вращаться вокруг своей оси, закручивая нить. По углу закручивания и механическим параметрам нити можно определить отношение двух моментов – магнитного и механического, связанных между собой формулой Ампера

$$\mu_z = \frac{e}{2m_0c} K_z. \quad (18.3)$$

Из (18.3) следует, что если верна теорема Ампера, то

$$\frac{\mu_z}{K_z} = \frac{e}{2m_0c}. \quad (18.4)$$

На самом деле оказалось, что это отношение в два раза больше:

$$\frac{\mu_z}{K_z} = \frac{e}{m_0c}. \quad (18.5)$$

Объяснение такой аномалии стало возможным только спустя 10 лет после открытия спина электрона. С учетом спина магнитомеханическое отношение будет представлять собой отношение собственного магнитного момента электрона к его собственному механическому моменту:

$$\frac{\mu_B}{S_z} = \frac{e\hbar}{2m_0c \frac{\hbar}{2}} = \frac{e}{m_0c}, \quad (18.6)$$

что согласуется с опытными данными. Отсюда вытекал важный вывод о том, что ферромагнетизм обусловлен спином электрона.

Расщепление спектральных линий атомов в слабом магнитном поле (аномальный эффект Зеемана, лекция № 19) также получает объяснение только на основе гипотезы о существовании спина электрона. С целью теоретического обоснования эффекта Зеемана и дублетной структуры спектров щелочных металлов Вольфганг Паули чисто формально ввел для описания состояния электрона четвертое квантовое число, принимающее два возможных значения. Эта двузначность получила физическое толкование в рамках гипотезы Гаудсмита и Уленбека о «вращающемся электроне», обладающем собственным моментом импульса.

«ЗАГАДОЧНАЯ ДВУЗНАЧНОСТЬ»



Сэмюэл Абрахам Гаудсмит
(1902-1978)

Американский физик-теоретик. Член Национальной академии наук США. Научные работы посвящены квантовой механике, атомной и ядерной физике, вопросам спектроскопии. На протяжении многих лет являлся редактором журналов Американского физического общества (Physical Review, Reviews of Modern Physics, Physical Review Letters).



Джордж Юджин Уленбек
(1900-1988)

Американский физик-теоретик. Член Национальной академии наук США, а также ряда других научных обществ мира. Научные работы относятся в основном к квантовой механике, атомной и ядерной физике, кинетической теории, статистической механике, нелокальной квантовой теории поля.

Летом 1925 г. два студента Лейденского университета, Гаудсмит и Уленбек, по указанию П. Эренфеста изучали исследования аномального эффекта Зеемана, проведенные ранее Ланде, и две работы Паули, в которых он ввел четвертое квантовое число и принцип запрета. Уленбек вспоминал: «Я был впечатлен, но поскольку все было исключительно формально, мне это казалось абракадаброй. Не было ни одного образа, который связывал бы, по крайней мере качественно, формализм Паули со старой атомной моделью Бора. Тогда мне пришло в голову, учитывая, что (как мы учили) каждое квантовое число соответствует степени свободы электрона, что четвертое квантовое число Паули должно быть прямо связано с дополнительной степенью свободы. Другими словами, электрон должен вращаться».

Гипотеза Гаудсмита и Уленбека вызвала большой интерес у Эренфеста, который заявил, что «это либо очень важно, либо чепуха». Обсуждение этой гипотезы с Лоренцем показало, что представление о вращающемся электроны связано с большими трудностями. Например, магнитная энергия электрона должна быть столь большой, что его масса должна превосходить массу протона, а при известной массе электрона его размеры должны превосходить размеры атома. Гаудсмит и Уленбек не могли понять, почему их идеи до сих пор не пришли в голову авторитетным исследователям в области квантовой теории. Они решили, что, может быть, пока лучше воздержаться от каких-либо публикаций. Но когда они сказали об этом Эренфесту, он ответил: «Я уже давно отправил ваше письмо в печать, вы оба достаточно молоды, чтобы позволить себе сделать глупость».

Работа Гаудсмита и Уленбека вышла в журнале «Naturwissenschaften» («Естественные науки») 20 ноября 1925 г. Всего на одной странице в ней была изложена идея собственного момента импульса электрона, связанного с четвертым квантовым числом, введенным Паули. А классическим изображением спина был маленький заряженный шарик, вращающийся вокруг собственной оси. Две возможные проекции спина позволили объяснить «загадочную двузначность», связанную с четвертым квантовым числом.

2. Оператор спина. Матрицы Паули

Математическую теорию спина в рамках нерелятивистской квантовой механики построил Вольфганг Паули в 1927 г.

Согласно общим принципам квантовой механики спин электрона должен изображаться линейным самосопряженным оператором. Поэтому можно ввести операторы проекций спина на оси координат: $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$. Проекция спина на любое направление (в качестве которого можно выбрать ось Z) может принимать одно из двух значений $+\frac{1}{2}\hbar$ или $-\frac{1}{2}\hbar$, поэтому будем иметь следующие два уравнения:

$$\hat{S}_z \Psi_{\uparrow} = +\frac{1}{2}\hbar \Psi_{\uparrow}, \quad (18.7)$$

$$\hat{S}_z \Psi_{\downarrow} = -\frac{1}{2}\hbar \Psi_{\downarrow}, \quad (18.8)$$

где Ψ_{\uparrow} и Ψ_{\downarrow} – собственные функции оператора \hat{S}_z , соответствующие собственным значениям $\pm\frac{1}{2}\hbar$.

Умножим уравнение (18.7) слева на Ψ_{\uparrow}^* и проинтегрируем по объему:

$$\hat{S}_{z\uparrow\uparrow} = \int_V \Psi_{\uparrow}^* \hat{S}_z \Psi_{\uparrow} dV = \frac{\hbar}{2} \int_V \Psi_{\uparrow}^* \Psi_{\uparrow} dV = \frac{\hbar}{2}. \quad (18.9)$$

Умножая уравнение (18.7) слева на Ψ_{\downarrow}^* и интегрируя, получим с учетом ортогональности волновых функций Ψ_{\uparrow} и Ψ_{\downarrow}

$$\hat{S}_{z\downarrow\uparrow} = \int_V \Psi_{\downarrow}^* \hat{S}_z \Psi_{\uparrow} dV = \frac{\hbar}{2} \int_V \Psi_{\downarrow}^* \Psi_{\uparrow} dV = 0. \quad (18.10)$$

Аналогично из уравнения (18.8) следует, что

$$\hat{S}_{z\uparrow\downarrow} = \int_V \Psi_{\uparrow}^* \hat{S}_z \Psi_{\downarrow} dV = -\frac{\hbar}{2} \int_V \Psi_{\uparrow}^* \Psi_{\downarrow} dV = 0, \quad (18.11)$$

$$\hat{S}_{z\downarrow\downarrow} = \int_V \Psi_{\downarrow}^* \hat{S}_z \Psi_{\downarrow} dV = -\frac{\hbar}{2} \int_V \Psi_{\downarrow}^* \Psi_{\downarrow} dV = -\frac{\hbar}{2}. \quad (18.12)$$

Таким образом, будем иметь четыре матричных элемента, которые образуют двухрядную матрицу

$$\hat{S}_z = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z, \quad (18.13)$$

где

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (18.14)$$

есть первая спиновая матрица Паули. Учтывая, что операторы спина подчиняются таким же соотношениям коммутации, как и операторы орбитального момента импульса

$$\begin{aligned} \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x &= i\hbar \hat{S}_z, \\ \hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y &= i\hbar \hat{S}_x, \\ \hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z &= i\hbar \hat{S}_y, \end{aligned} \quad (18.15)$$

можно получить две другие спиновые матрицы Паули

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (18.16)$$

При этом операторы спина \hat{S}_x и \hat{S}_y связаны с соответствующими спиновыми матрицами соотношениями, аналогичными (18.13), т.е.

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_y. \quad (18.17)$$

Спиновые матрицы Паули имеют следующие свойства:

$$1) \hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{I}, \quad (18.18)$$

где \hat{I} – единичная матрица. Отсюда следует, что

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = 3 \frac{\hbar^2}{4} \hat{I}, \quad (18.19)$$

т.е. собственное значение оператора \hat{S}^2 равно $3 \frac{\hbar^2}{4}$, что согласуется с ранее приведенным значением для величины $S = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$.

$$2) (\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x) = [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y]_+ = [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z]_+ = [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x]_+ = 0,$$

т.е. спиновые матрицы Паули антикоммутируют. Это означает, что

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = -\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = -\hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y, \quad \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = -\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z. \quad (18.20)$$

$$3) \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = 2i\hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = 2i\hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = 2i\hat{\sigma}_y.$$

Собственные функции спиновой матрицы $\hat{\sigma}_z$ можно представить в виде матрицы с одним столбцом:

$$\Psi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (18.21)$$

Такая двухкомпонентная величина представляет собой спинор. При этом

$$\hat{\sigma}_z \Psi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \Psi_{\uparrow}, \quad (18.22)$$

$$\hat{\sigma}_z \Psi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\Psi_{\downarrow}, \quad (18.23)$$

т.е. оператор $\hat{\sigma}_z$ имеет два собственных значения: $\sigma_z = \pm 1$. Это приводит к правильному значению возможных проекций спина: $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$.

Однако для операторов $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$ волновые функции Ψ_{\uparrow} и Ψ_{\downarrow} не являются собственными. Действительно,

$$\hat{\sigma}_x \Psi_{\uparrow} = \Psi_{\downarrow}, \quad \hat{\sigma}_x \Psi_{\downarrow} = \Psi_{\uparrow}, \quad \hat{\sigma}_y \Psi_{\uparrow} = i\Psi_{\downarrow}, \quad \hat{\sigma}_y \Psi_{\downarrow} = -i\Psi_{\uparrow}. \quad (18.24)$$

Можно построить линейные комбинации операторов $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$, которые называются операторами повышения и понижения проекции спина. Они определяются следующим образом:

$$\hat{S}^+ = \hat{S}_x + i \hat{S}_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (18.25)$$

$$\hat{S}^- = \hat{S}_x - i \hat{S}_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (18.26)$$

Их действие на волновые функции (18.21) определяется следующим образом:

$$\hat{S}^+ \Psi_{\uparrow} = 0, \quad \hat{S}^+ \Psi_{\downarrow} = \Psi_{\uparrow}, \quad \hat{S}^- \Psi_{\uparrow} = \Psi_{\downarrow}, \quad \hat{S}^- \Psi_{\downarrow} = 0, \quad (18.27)$$

где положено $\hbar \equiv 1$. Особенно полезными операторы \hat{S}^+ и \hat{S}^- могут быть в теории магнетизма (для описания спиновых волн).

3. Полный момент импульса. Спин-орбитальное взаимодействие

Полный момент импульса является суммой орбитального и спинового моментов

$$\vec{j} = \vec{K} + \vec{S}. \quad (18.28)$$

Поэтому оператор полного момента можно представить в виде суммы операторов орбитального момента \hat{K} и спинового момента \hat{S} :

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{K}} + \hat{\mathbf{S}}. \quad (18.29)$$

Операторы компонент полного момента импульса подчиняются тем же правилам коммутации, что и компоненты орбитального момента \hat{K}_x , \hat{K}_y , \hat{K}_z :

$$\begin{aligned} \hat{j}_x \hat{j}_y - \hat{j}_y \hat{j}_x &= i\hbar \hat{j}_z, \\ \hat{j}_y \hat{j}_z - \hat{j}_z \hat{j}_y &= i\hbar \hat{j}_x, \\ \hat{j}_z \hat{j}_x - \hat{j}_x \hat{j}_z &= i\hbar \hat{j}_y. \end{aligned} \quad (18.30)$$

Квадрат полного момента \mathcal{J}^2 и его проекция \mathcal{J}_z на любое направление квантуются аналогично орбитальному моменту:

$$\mathcal{J}^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad (18.31)$$

$$\mathcal{J}_z = m_j \hbar, \quad (18.32)$$

где j – квантовое число полного момента импульса (внутреннее квантовое число), m_j – магнитное квантовое число полного момента. Квантовое число j связано с орбитальным ℓ и спиновым числом ℓ_s соотношением

$$j = \ell + \ell_s, \quad (18.33)$$

если орбитальный и спиновый моменты параллельны друг другу ($\vec{K} \uparrow \uparrow \vec{S}$), или

$$j = |\ell - \ell_s|, \quad (18.34)$$

если они антипараллельны ($\vec{K} \uparrow \downarrow \vec{S}$).

Поскольку для электрона $\ell_s = \frac{1}{2}$, а орбитальное число ℓ является целым, то j и m_j являются полуцелыми числами:

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \quad (18.35)$$

$$m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots, \pm j. \quad (18.36)$$

При этом m_j может принимать $N_j = 2j + 1$ значений:

$$-j, -j + 1, \dots, j - 1, j.$$

Орбитальное движение электрона создает магнитное поле $\vec{\mathcal{H}}_{\text{орб.}}$, с которым взаимодействует собственный магнитный момент электрона μ_B . Это взаимодействие называется спин-орбитальным. Его энергию можно записать в виде

$$\hat{W} = -(\hat{\mu}_B \vec{\mathcal{H}}_{\text{орбит.}}). \quad (18.37)$$

Учитывая теорему Ампера (18.3)

$$\mu_z = \frac{e}{2m_0c} K_z,$$

и гиромагнитную аномалию спина (18.6)

$$\mu_B = \frac{e}{m_0c} S_z,$$

оператор энергии спин-орбитального взаимодействия (18.37) можно представить в следующем виде

$$\widehat{W} = a \left(\widehat{\vec{K}} \widehat{\vec{S}} \right), \quad (18.38)$$

где a – некоторая константа. При наличии спин-орбитального взаимодействия орбитальный и спиновый моменты не сохраняются по отдельности, поскольку их операторы не коммутируют с оператором \widehat{W} . Действительно,

$$\begin{aligned} \widehat{K}_z \widehat{W} - \widehat{W} \widehat{K}_z &= ia\hbar(\widehat{K}_y \widehat{S}_x - \widehat{K}_x \widehat{S}_y) \neq 0, \\ \widehat{S}_z \widehat{W} - \widehat{W} \widehat{S}_z &= ia\hbar(\widehat{K}_x \widehat{S}_y - \widehat{K}_y \widehat{S}_x) \neq 0. \end{aligned}$$

Однако

$$\widehat{j}_z \widehat{W} - \widehat{W} \widehat{j}_z = (\widehat{K}_z + \widehat{S}_z) \widehat{W} - \widehat{W} (\widehat{K}_z + \widehat{S}_z) = 0, \quad (18.39)$$

поэтому полный момент и его проекция J_z являются интегралами движения (т.е. сохраняются со временем). Поэтому говорят, что j – это «хорошее» квантовое число. Таким образом, ориентации векторов орбитального и спинового моментов в пространстве не являются независимыми. Вследствие спин-орбитального взаимодействия возникает прецессия векторов \vec{K} и \vec{S} вокруг вектора \vec{j} . На рис. 32 показано сложение векторов спинового и орбитального моментов и их прецессия вокруг вектора полного момента импульса.

Вектор \vec{K} может располагаться относительно оси z только под такими углами, чтобы проекция его равнялась $m\hbar$, а вектор \vec{S} – под такими углами, чтобы его проекция была равна $m_s \hbar$.

Векторная модель позволила объяснить тонкую структуру спектра, а также расщепление спектральных линий в магнитном поле (сложный эффект Зеемана).

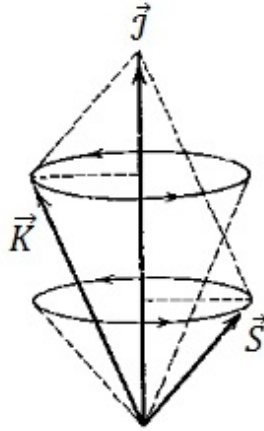


Рис. 32. Векторная модель атома

4. Тонкая структура спектра водородоподобного атома

Определим добавку к энергии электрона, обусловленную взаимодействием между спиновым и орбитальным моментами. Часть гамильтониана, описывающую это взаимодействие по формуле (18.38), можно рассматривать как малое возмущение по сравнению с главной частью гамильтоновой функции \hat{H}_0 .

Учитывая, что скалярное произведение $(\hat{K} \hat{S})$, входящее в оператор возмущения \hat{W} , связано с операторами спинового, орбитального и полного моментов соотношением

$$(\hat{K} \hat{S}) = \frac{1}{2}(\hat{j}^2 - \hat{K}^2 - \hat{S}^2),$$

будем иметь

$$\hat{W} = \frac{a}{2}(\hat{j}^2 - \hat{K}^2 - \hat{S}^2). \quad (18.40)$$

Согласно теории возмущений поправка первого порядка к энергии определяется средним значением энергии возмущения, вычисленным для невозмущенного состояния:

$$E^{(1)} = \bar{W} = \langle \Psi_{n\ell} | \hat{W} | \Psi_{n\ell} \rangle = \frac{a\hbar^2}{2} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - \ell_s(\ell_s+1)]. \quad (18.41)$$

Из (18.41) видно, что при учете спин-орбитального взаимодействия каждый уровень получает сдвиг на величину, связанную с внутренним квантовым числом j . Поскольку это квантовое число при данном ℓ может принимать два значения $j = \ell + \ell_s$ и $j = |\ell - \ell_s|$, отличающиеся на единицу, то возникает расщепление уровней на величину

$$\Delta E = E_j^{(1)} - E_{j-1}^{(1)} = a \hbar^2 j. \quad (18.42)$$

В зависимости от ориентации спина энергия терма будет различной для $j = \ell + \ell_s$ и $j = |\ell - \ell_s|$. Поэтому уровни энергии следует характеризовать значениями квантовых чисел n, ℓ и j :

$$E = E_{n\ell j}. \quad (18.43)$$

Таким образом, состояния теперь должны классифицироваться с учетом квантового числа полного момента импульса. Расщепление уровней, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием, называется тонкой структурой спектра.

В спектроскопии принято следующее обозначение состояний электрона. Сначала указывается главное квантовое число, которое обозначается числовым множителем, затем следует буквенное обозначение орбитального состояния в зависимости от значения ℓ (s, p, d, f, ...). Справа внизу указывается квантовое число j . Слева вверху записывается мультиплетность терма (т.е. число состояний N_j при данном j). Например, при $n = 2$ будем иметь следующие подуровни: $2^2s_{1/2}$, $2^2p_{1/2}$ и $2^2p_{3/2}$. Из рисунка 33 видно, что все термы получают расщепление в зависимости от значения j , кроме уровня $1s_{1/2}$, для которого j принимает только одно значение, равное $1/2$.

Вследствие расщепления энергетических уровней изменяется кратность вырождения. Для бесспиновых частиц кратность вырождения в центральном поле равнялась $(2\ell + 1)$. Для частиц со спином $1/2$ кратность вырождения в этом поле равна $(2j + 1)$. В таблице 8 приведены несколько низших состояний ($n = 1, 2, 3$) с учетом квантового числа j .

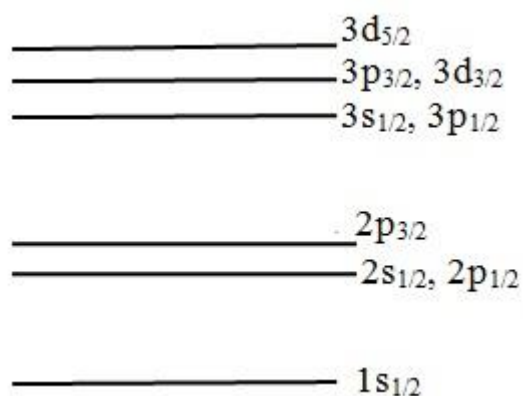


Рис. 33. Схема энергетических уровней атома водорода с учетом внутреннего квантового числа

Таблица 8

n	ℓ	j	Состояния
1	0	1/2	$1s_{1/2}$
2	0	1/2	$2s_{1/2}$
	1	1/2, 3/2	$2p_{1/2}, 2p_{3/2}$
3	0	1/2	$3s_{1/2}$
	1	1/2, 3/2	$3p_{1/2}, 3p_{3/2}$
	2	3/2, 5/2	$3d_{3/2}, 3d_{5/2}$

Взаимодействие магнитного момента ядра с магнитным моментом электрона приводит к появлению сверхтонкой структуры спектра атома водорода. Энергия этого взаимодействия зависит от взаимной ориентации спина ядра и спина электрона. Величина расщепления s-уровня для случая $n = 1$ согласно экспериментальным данным $\Delta\omega = 1420$ МГц. Следовательно, длина волны, соответствующая

переходу между двумя наименьшими состояниями сверхтонкой структуры атомарного водорода, составляет 21,1 см. Эта длина волны играет очень важную роль в радиоастрономии при изучении Вселенной. Не случайно многие современные радиотелескопы настроены именно на эту волну. С помощью радиоволн длиной 21,1 см удалось измерить распределение плотности водорода в Галактике и скорость его движения по изменению частоты в эффекте Доплера. Это позволило определить скорость вращения Галактики и уточнить структуру Магеллановых облаков – ближайших к нашей Галактике звездных скоплений.

Лекция 19. Движение микрочастицы в магнитном поле

1. Уравнение Шрёдингера для заряженной частицы в магнитном поле

Согласно (6.3) в отсутствие магнитного поля гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + \hat{U},$$

где импульс частицы \vec{p} совпадает с количеством движения $m\vec{v}$.

При включении магнитного поля напряженности \vec{H} количество движения и импульс различаются на величину, связанную с векторным потенциалом магнитного поля \vec{A} :

$$m_0\vec{v} = \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}. \quad (19.1)$$

Дополнительный член $\frac{e}{c}\vec{A}$ в (19.1) обусловлен явлением электромагнитной индукции. Действительно, используя второе уравнение Максвелла, которое является обобщением закона электромагнитной индукции Фарадея

$$\text{rot}\vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t},$$

и связь магнитной индукции с вектор-потенциалом

$$\vec{B} = \text{rot}\vec{A},$$

получаем

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}.$$

Сила, действующая на частицу с зарядом e , определяется выражением

$$\vec{F} = e\vec{\mathcal{E}} = -\frac{e}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \frac{d(m_0 \vec{v})}{dt}.$$

Отсюда следует, что

$$m_0 \vec{v} = -\frac{e}{c} \vec{A},$$

что согласуется с (19.1). Таким образом, гамильтониан заряженной частицы в магнитном поле имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\left(\hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A}\right)^2}{2m_0} + U. \quad (19.2)$$

Соответственно стационарное уравнение Шрёдингера запишется следующим образом

$$\frac{\left(\hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A}\right)^2}{2m_0} \Psi + U\Psi = E\Psi. \quad (19.3)$$

Как известно из курса электродинамики, вектор-потенциал обладает свойством градиентной (или калибровочной) инвариантности, которое позволяет выбрать \vec{A} так, чтобы

$$\operatorname{div} \vec{A} = 0. \quad (19.4)$$

С учетом (19.4) можно записать следующее равенство:

$$\hat{p} \vec{A} \Psi = -i\hbar \nabla (\vec{A} \Psi) = -i\hbar \Psi \operatorname{div} \vec{A} - i\hbar \vec{A} \operatorname{grad} \Psi = \vec{A} \hat{p} \Psi. \quad (19.5)$$

Используя (19.5), перепишем уравнение Шрёдингера (19.3) в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \Psi - \frac{e}{m_0 c} \vec{A} \hat{p} \Psi + \frac{e^2}{2m_0 c^2} A^2 \Psi + U\Psi = E\Psi, \quad (19.6)$$

или более подробно:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \Psi - \frac{e}{m_0 c} (A_x \hat{p}_x + A_y \hat{p}_y + A_z \hat{p}_z) \Psi + \frac{e^2}{2m_0 c^2} (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) \Psi + U\Psi = E\Psi. \quad (19.7)$$

Рассмотрим случай однородного, постоянного во времени магнитного поля, направление которого совпадает с осью Z. Тогда компоненты магнитного поля будут следующие:

$$\begin{cases} \mathcal{H}_x = 0, & A_x = -\frac{1}{2}y\mathcal{H}, \\ \mathcal{H}_y = 0, & A_y = \frac{1}{2}x\mathcal{H}, \\ \mathcal{H}_z = \mathcal{H} = \text{const}, & A_z = 0. \end{cases} \quad (19.8)$$

При таком выборе поля уравнение Шрёдингера (19.7) примет следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\Psi - \omega_L\hat{K}_z\Psi + \frac{e^2\mathcal{H}^2}{8m_0c^2}(x^2 + y^2)\Psi + U\Psi = E\Psi. \quad (19.9)$$

Здесь

$$\hat{K}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x,$$

ω_L – Ларморовская частота вращения электрона в магнитном поле. Согласно теореме Лармора электрон в магнитном поле приобретает дополнительное вращение с частотой

$$\omega_L = \frac{e\mathcal{H}}{2m_0c}. \quad (19.10)$$

2. Простой (нормальный) эффект Зеемана

В 1896 г. голландский физик Питер Зееман обнаружил, что в магнитном поле происходит расщепление спектральных линий на несколько компонент. Нормальный эффект Зеемана имеет место в сильном магнитном поле, когда спин-орбитальная связь разрывается, поэтому этот эффект можно объяснить без учета спина электрона. Первое количественное объяснение этого явления было дано Лоренцем на основе классической электронной теории.

Воспользуемся моделью упруго связанного электрона (модель атома Томсона, рассмотренная в лекции 3). Электрон движется под влиянием двух сил – квазиупругой силы и центробежной силы инерции, которые уравнивают друг друга:

$$kr = m\omega_0^2r, \quad (19.11)$$

где ω_0 – частота собственных колебаний электрона.

При включении магнитного поля напряженности \vec{H} (пусть оно будет направлено перпендикулярно плоскости орбиты, рис. 34) появляется сила Лоренца, поэтому условие равновесия сил будет иметь вид

$$m\omega_0^2 r + \frac{e}{c} v H = m\omega^2 r, \quad (19.12)$$

где ω – частота обращения электрона в магнитном поле. Здесь учтено, что сила Лоренца

$$\vec{F}_L = \frac{e}{c} [\vec{v} \vec{H}]$$

перпендикулярна скорости, поэтому $\sin(\widehat{\vec{v}, \vec{H}}) = 1$. Направление силы Лоренца на рис. 34 показано с учетом отрицательного заряда электрона ($e < 0$).

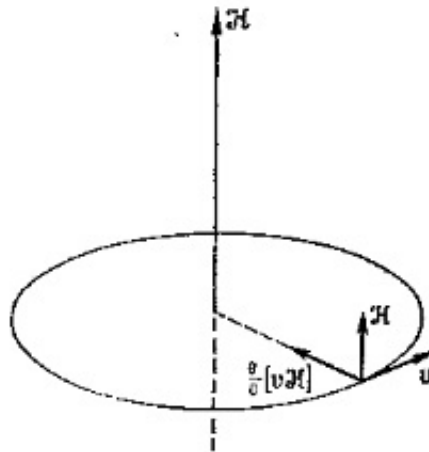


Рис. 34. Вращение электрона в магнитном поле

Учитывая связь между линейной и угловой скоростью $v = \omega r$, перепишем уравнение (19.12) в виде

$$m\omega_0^2 r + \frac{e}{c} \omega r H = m\omega^2 r.$$

После деления на массу, получаем квадратное уравнение относительно ω

$$\omega^2 - 2\omega_L \omega - \omega_0^2 = 0, \quad (19.13)$$

где Ларморовская частота ω_L определена в (19.10). Решением этого уравнения является

$$\omega = \omega_L \pm \sqrt{\omega_0^2 + \omega_L^2}. \quad (19.14)$$

Поскольку магнитные поля, получаемые в лабораторных условиях, не превышают 10^6 Э, то соответствующая Ларморовская частота

$$\omega_L = \frac{e\mathcal{H}}{2m_0c} = \frac{4.8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^6}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-28} \cdot 3 \cdot 10^{10}} = 8.8 \cdot 10^{12} \approx 10^{13} \frac{1}{c},$$

что на три порядка меньше частоты спектральных линий оптической или ультрафиолетовой области ($\omega_0 \sim 10^{16}$ 1/с). Поэтому величиной ω_L^2 можно пренебречь по сравнению с ω_0^2 (в космических условиях, где существуют сверхсильные магнитные поля, этот вывод уже будет несправедлив, и возникает нелинейная зависимость ω от \mathcal{H} . Например, у пульсаров – вращающихся нейтронных звезд – магнитные поля достигают значений $10^9 - 10^{12}$ Э, у рентгеновских пульсаров в двойных звездных системах – еще более высокие поля: $10^{10} - 10^{13}$ Э). В этом предположении из (19.14) получим

$$\omega = \omega_L \pm \omega_0. \quad (19.15)$$

Или

$$\omega_1 = \omega_0 + \omega_L, \quad \omega_2 = -\omega_0 + \omega_L. \quad (19.16)$$

Таким образом, в магнитном поле частота вращения электрона против часовой стрелки увеличивается на ω_L , а частота вращения в обратную сторону уменьшается на ω_L . Поэтому вместо одной спектральной линии наблюдаются три (триплет Лоренца): $\omega_1, \omega_0, \omega_2$.

Квантово-механическое объяснение простого эффекта Зеемана дали в 1916 г. А. Зоммерфельд и П. Дебай.

При рассмотрении взаимодействия атома с магнитным полем учтем, что величина $(x^2 + y^2) = a^2$ является достаточно малой, поскольку размеры атома $a \sim 10^{-8}$ см, $a^2 \sim 10^{-16}$. Поэтому диамагнитной поправкой

$$\frac{e^2\mathcal{H}^2}{8m_0c^2}(x^2 + y^2)$$

можно пренебречь. Тогда уравнение Шрёдингера для частицы в постоянном и однородном магнитном поле можно записать следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\Psi + U\Psi - \omega_L\hat{K}_z\Psi = E\Psi. \quad (19.17)$$

При этом в гамильтониане можно выделить невозмущенную часть

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 + U$$

и часть, связанную с возмущением

$$\hat{W} = -\omega_L\hat{K}_z. \quad (19.18)$$

Действительно, оператор дополнительной энергии, обусловленной взаимодействием орбитального магнитного момента с внешним магнитным полем, имеет вид

$$\hat{W} = -(\hat{\mu}_{\text{орб}}\vec{\mathcal{H}}) = -\hat{\mu}_z\mathcal{H} = -\frac{e}{2m_0c}\hat{K}_z\mathcal{H} = -\omega_L\hat{K}_z, \quad (19.19)$$

что совпадает с (19.18).

Поправка первого порядка к энергии согласно теории возмущений

$$E^{(1)} = \bar{W} = -\omega_L\bar{K}_z = -\omega_L m\hbar, \quad (19.20)$$

т.е. каждый уровень смещается на величину $-\omega_L m\hbar$. Следовательно,

$$E_{n',\ell',m'}^{(1)} - E_{n,\ell,m}^{(1)} = E_{n',\ell'}^{(0)} - E_{n,\ell}^{(0)} + \hbar\omega_L(m - m'), \quad (19.21)$$

где разность невозмущенных уровней согласно второму постулату Бора

$$E_{n',\ell'}^{(0)} - E_{n,\ell}^{(0)} = \hbar\omega_0, \quad (19.22)$$

ω_0 – частота в отсутствие магнитного поля.

Из (19.21) и (19.22) следует, что

$$\omega = \omega_0 + \omega_L(m - m'). \quad (19.23)$$

Учитывая правила отбора для магнитного квантового числа

$$\Delta m = 0, \pm 1,$$

получим три частоты: одну неизмененную ω_0 и две смещенные на $\pm\omega_L$, т.е. триплет Лоренца (рис. 35). Таким образом, в сильном магнитном поле возникает расщепление спектральной линии на три линии, т.е. происходит снятие вырождения по магнитному квантовому числу.

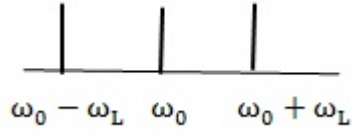


Рис. 35. Триплет Лоренца

3. Сложный (аномальный) эффект Зеемана

В случае слабого магнитного поля наблюдается сложный эффект Зеемана. При этом число компонент, на которые расщепляются спектральные линии, оказывается больше, чем три. Для объяснения этого эффекта необходимо учесть спин-орбитальное взаимодействие.

Оператор дополнительной энергии, приобретаемой атомом в магнитном поле $\vec{\mathcal{H}}$, вместо (19.19) запишется в виде

$$\hat{W} = -(\hat{\mu}_{z,\text{орб}} + \hat{\mu}_{z,\text{спин}})\mathcal{H} = -\left(\frac{e}{2m_0c}\hat{K}_z + \frac{e}{m_0c}\hat{S}_z\right)\mathcal{H} = -\omega_L(\hat{K}_z + 2\hat{S}_z)\mathcal{H}.$$

Учитывая, что

$$(\hat{K}_z + 2\hat{S}_z) = \hat{J}_z + \hat{S}_z,$$

имеем

$$\hat{W} = -\omega_L(\hat{J}_z + \hat{S}_z). \quad (19.24)$$

Эта добавка к энергии может рассматриваться как малое возмущение. Поправка первого порядка к энергии согласно теории возмущений

$$E^{(1)} = -\omega_L(\bar{J}_z + \bar{S}_z). \quad (19.25)$$

В магнитном поле интегралами движения (т.е. сохраняющимися величинами) являются квадрат полного момента J^2 и проекция момента J_z на направление магнитного поля. Сам вектор полного момента импульса \vec{J} не является интегралом движения, он прецессирует вокруг направления магнитного поля $\vec{\mathcal{H}}$ (рис. 36). Таким образом, $\bar{J}_z = J_z = \text{const}$, поэтому

$$E^{(1)} = -\omega_L(J_z + \bar{S}_z). \quad (19.26)$$

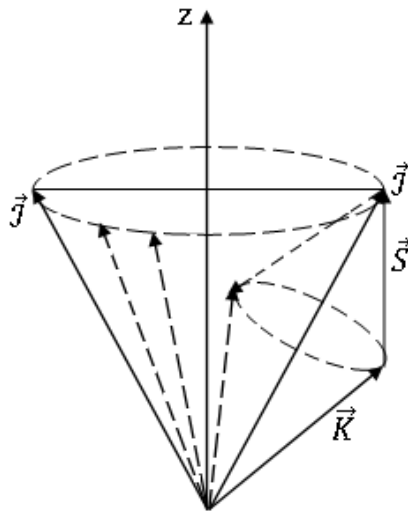


Рис. 36. Прецессия вектора \vec{j} вокруг направления магнитного поля

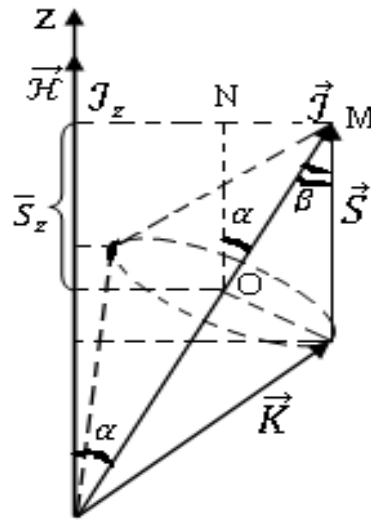


Рис. 37. К вычислению \bar{S}_z

Для вычисления среднего значения \bar{S}_z воспользуемся наглядной векторной моделью атома в магнитном поле. Из рис. 37 видно, что

$$\bar{S}_z = ON = OM \cdot \cos\alpha = S \cos\beta \cdot \cos\alpha = S \cos\beta \cdot \frac{J_z}{J}. \quad (19.27)$$

По теореме косинусов

$$K^2 = J^2 + S^2 - 2J \cdot S \cos\beta,$$

отсюда

$$S \cos\beta = \frac{J^2 + S^2 - K^2}{2J}. \quad (19.28)$$

Из (19.27) и (19.28) следует, что

$$\bar{S}_z = \frac{J^2 + S^2 - K^2}{2J^2} \cdot J_z. \quad (19.29)$$

Тогда поправка к каждому уровню энергии будет иметь вид:

$$E^{(1)} = -\omega_L J_z \left(1 + \frac{J^2 + S^2 - K^2}{2J^2} \right). \quad (19.30)$$

Подставляя в (19.30) собственные значения операторов $\hat{J}_z, \hat{J}^2, \hat{S}^2, \hat{K}^2$

$J_z = m_j \hbar$, $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$, $S^2 = \hbar^2 \ell_s(\ell_s+1)$, $K^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1)$, получаем

$$E^{(1)} = -\omega_L m_j \hbar \left[1 + \frac{j(j+1) + \ell_s(\ell_s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \right]. \quad (19.31)$$

Это выражение можно переписать в виде

$$E^{(1)} = -\omega_L m_j \hbar g_j, \quad (19.32)$$

где

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + \ell_s(\ell_s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \quad (19.33)$$

есть множитель Ланде (или фактор спектроскопического расщепления). Таким образом, в первом приближении теории возмущений энергия атома определится выражением

$$E_{n,\ell,j,m_j} = E_{n,\ell,j} - \omega_L m_j \hbar g_j. \quad (19.34)$$

Мы видим, что в магнитном поле $(2j+1)$ – кратное вырождение полностью снимается. Расстояние между соседними расщепленными уровнями

$$\Delta E = \omega_L \hbar g_j = \frac{e\mathcal{H}}{2m_0c} \hbar g_j \quad (19.35)$$

зависит от напряженности магнитного поля \mathcal{H} и множителя Ланде g_j .

Физическая причина сложного эффекта Зеемана состоит в следующем. Уровни энергии $E_{n,\ell,j}^{(0)}$ невозмущенной системы являются вырожденными. Кратность вырождения $N_j = 2j+1$ совпадает с числом возможных ориентаций полного момента \vec{J} (магнитное квантовое число полного момента $m_j = -j, j+1, \dots, j-1, j$ принимает $(2j+1)$ значений). При включении магнитного поля каждый уровень $E_{n,\ell,j}$ будет расщепляться на $2j+1$ подуровней, поскольку разным ориентациям вектора \vec{J} будет соответствовать разная энергия магнитного момента во внешнем магнитном поле $\vec{\mathcal{H}}$.

По аналогии с (19.34) смещение уровня E_{n',ℓ',j',m'_j} определится выражением

$$E_{n',\ell',j',m'_j} = E_{n',\ell',j'} - \omega_L m'_j \hbar g'_j. \quad (19.36)$$

Поэтому

$$E_{n',\ell',j',m'_j} - E_{n,\ell,j,m_j} = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_L(m_j g_j - m'_j g'_j), \quad (19.37)$$

где ω_0 – частота в отсутствие поля. Поэтому формула расщепления в аномальном эффекте Зеемана имеет вид

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_L} = m_j g_j - m'_j g'_j. \quad (19.38)$$

Таблица 9 иллюстрирует расщепление уровней в слабом магнитном поле для состояний $\ell = 0$ и $\ell = 1$.

Таблица 9

ℓ	j	m_j	состояние	g_j	$\left \frac{\Delta\omega}{\omega_L}\right $
0	$1/2$	$\pm 1/2$	$s_{1/2}$	2	$2/3$
1	$1/2$	$\pm 1/2$	$p_{1/2}$	$2/3$	$2/3$
	$3/2$	$\begin{cases} \pm 1/2 \\ \pm 3/2 \end{cases}$	$p_{3/2}$	$4/3$	$\begin{cases} 4/3 \\ 12/3 \end{cases}$

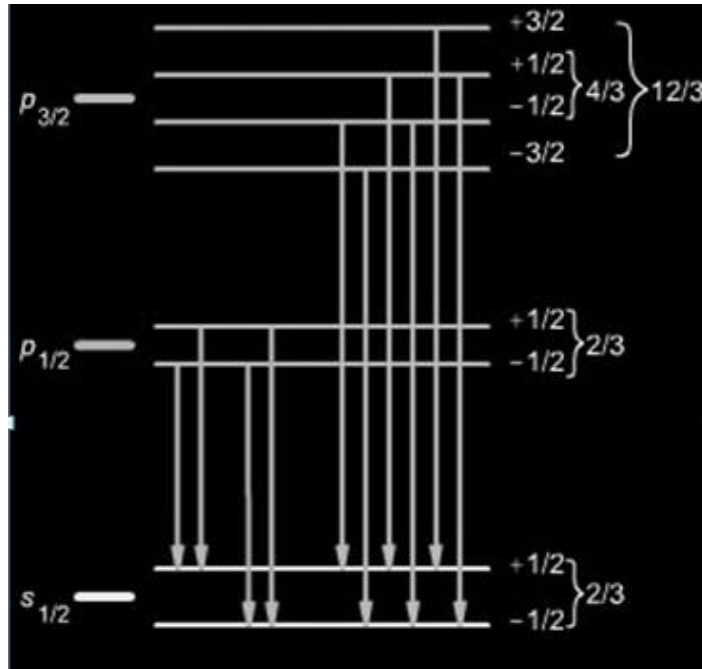


Рис. 38. Расщепление уровней $s_{1/2}$, $p_{1/2}$, $p_{3/2}$ в слабом магнитном поле

На рис. 38 представлена картина расщепления уровней в аномальном эффекте Зеемана. Уровень $s_{1/2}$ расщепляется на два подуровня, уровень $p_{1/2}$ – также на два подуровня, уровень $p_{3/2}$ – на четыре подуровня. Причем расщепление s-терма возникает только благодаря спину электрона. Справа на диаграмме указаны значения магнитного квантового числа m_j и отношение $\left| \frac{\Delta\omega}{\omega_L} \right|$, которое всегда оказывается кратным величине $1/3$. Число спектральных линий определяется правилами отбора:

$$\Delta m_j = 0, \pm 1. \quad (19.39)$$

Поэтому квантовому переходу $p_{1/2} \rightarrow s_{1/2}$ соответствуют четыре спектральные линии, а переходу $p_{3/2} \rightarrow s_{1/2}$ соответствуют шесть спектральных линий (переходы $p_{3/2} \rightarrow p_{1/2}$ не наблюдаются, поскольку запрещены правилом отбора для орбитального квантового числа: $\Delta \ell = \pm 1$).

Для частицы без спина, как следует из формулы (19.33), множитель Ланде $g_j = 1$. В этом случае расстояние между соседними расщепленными уровнями одинаково и не зависит от характера состояния:

$$\Delta E = \hbar\omega_L = \hbar \frac{e\mathcal{H}}{2m_0c}. \quad (19.40)$$

Такой результат предсказывался классической электронной теорией. Т.е. без учета спина получается нормальный эффект Зеемана.

В заключение обсуждения этого вопроса остановимся на критерии применимости формулы (19.34), которая получена в первом приближении теории возмущений. Эта формула справедлива только для таких магнитных полей, при которых величина расщепления (19.34) будет меньше разности энергий соседних уровней без поля, т.е. при выполнении условия

$$\left| \hbar \frac{e\mathcal{H}}{2m_0c} \right| \ll |E_{n,j} - E_{n,j'}|. \quad (19.41)$$

Для атома водорода наименьшее расстояние между уровнями соответствует тонкой структуре (расстояние между компонентами спинового дублета):

$$E_{2\frac{3}{2}} - E_{2\frac{1}{2}} \approx 10^{-16} \text{эрг.}$$

Поэтому сложный эффект Зеемана должен наблюдаться в таких магнитных полях, при которых величина расщепления, обусловленная внешним магнитным полем, меньше расстояния между компонентами дублета. Учитывая, что

$$\frac{e\hbar}{2m_0c} \sim 9 \cdot 10^{-21} \frac{\text{эрг}}{\text{Э}},$$

приходим к выводу, что слабыми полями для первых возбужденных уровней атома водорода можно считать поля с напряженностью $\mathcal{H} < 1000 \text{ Э}$.

Лекция 20. Системы из одинаковых микрочастиц

1. Уравнение Шрёдингера для системы частиц

Рассмотрим систему N частиц:

$m_1, m_2, m_3, \dots, m_N$ (массы частиц);

$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$ (радиусы-векторы, определяющие положение частиц).

В случае, когда $N = 2$, гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + U_1 + U_2 + U_{12}, \quad (20.1)$$

где лапласиан

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

действует на координаты i -й частицы ($i = 1, 2$), U_1 и U_2 – потенциальная энергия каждой частицы во внешнем поле, U_{12} – потенциальная энергия взаимодействия частиц между собой.

Запишем уравнение Шрёдингера для стационарных состояний

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (20.2)$$

где гамильтониан \hat{H} определен в (20.1), $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ – волновая функция системы двух частиц. Уравнение (20.2) кратко можно переписать так:

$$\hat{H}\Psi(1, 2) = E\Psi(1, 2). \quad (20.3)$$

Пусть теперь имеется система, состоящая из N частиц. Тогда гамильтониан запишется в виде

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N U_i(\vec{r}_i) + \sum_{i < k}^N U_{ik}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (20.4)$$

Соответственно стационарное уравнение Шрёдингера для системы частиц будет иметь вид

$$\hat{H}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, N) = E\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, N) \quad (20.5)$$

2. Принцип неразличимости одинаковых микрочастиц

Одинаковыми частицами будем считать частицы, имеющие одинаковые заряд, массу, спин и т.д. Описание совокупности одинаковых частиц оказывается совершенно различным в классической и квантовой механике.

В классической механике даже совершенно одинаковые частицы сохраняют свою индивидуальность и являются принципиально различимыми. Это обусловлено тем, что в классической механике частицы движутся по определенным траекториям. Если заданы начальные условия, то можно проследить за движением каждой частицы и всегда установить, какая именно частица оказалась в данной точке пространства (рис. 39).

В квантовой механике учитываются волновые свойства частиц. Из соотношения неопределенностей Гейзенберга следует, что понятие траектории утрачивается. В области перекрытия волновых пакетов, соответствующих движению двух частиц (рис. 40), принципиально невозможно установить, какая частица является первой, а какая – второй.

Рассмотрим, например, систему из двух атомов водорода. При достаточно больших расстояниях между атомами электронные облака не перекрываются, и каждый электрон практически локализован у своего ядра. При сближении атомов электронные облака начинают перекрываться, так что в области перекрытия имеется некоторая вероятность нахождения обоих электронов. Если в результате измерения в этой области обнаружен электрон, то никаким способом невозможно установить, какому ядру принадлежал ранее этот электрон: ядру № 1 или ядру № 2.

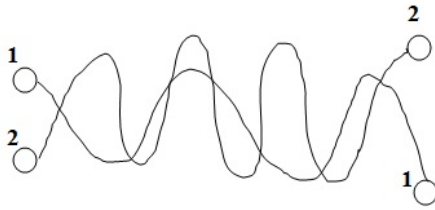


Рис. 39. Траектории частиц в классической механике

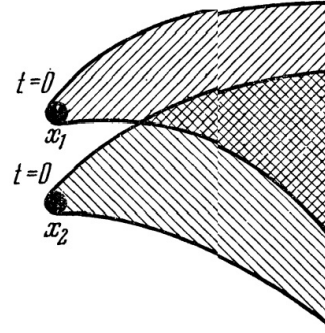


Рис. 40. Перекрытие волновых пакетов и утрата индивидуальности одинаковых микрочастиц

Аналогичная ситуация имеет место при столкновениях частиц: если известна координата точки, где произошло соударение, то, согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга

$$\Delta x \Delta p_x \geq h,$$

импульсы частиц не имеют определенного значения. Какая именно частица оставила след в камере Вильсона, принципиально невозможно определить.

Из приведенных примеров видно, что одинаковость частиц в квантовой механике имеет более глубокую природу, чем в классической механике. Квантовые частицы являются не просто одинаковыми, они совершенно тождественны. Утрачивая свою индивидуальность, микрочастицы становятся неразличимыми.

Пусть имеется система, состоящая из N тождественных частиц. Если поменять местами координаты двух любых частиц, то гамильтониан системы (20.4) не изменится, так как при этом меняется лишь порядок слагаемых в каждой из сумм. Например, в случае системы двух частиц ($N = 2$)

$$\hat{H}(1,2) = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + U_1 + U_2 + U_{12},$$

$$\hat{H}(2,1) = -\frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 + U_2 + U_1 + U_{21}.$$

В общем случае (для любого числа N) перестановка местами координат i -й и k -й частиц не изменит гамильтониан системы:

$$\hat{H}(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots, N) = \hat{H}(1, 2, \dots, k, \dots, i, \dots, N). \quad (20.6)$$

Т.е. гамильтониан системы одинаковых частиц симметричен относительно перестановки координат любой пары частиц.

Введем оператор перестановки частиц (или обменный оператор) \hat{P}_{ik} . С помощью этого оператора равенство (20.6) можно переписать в виде

$$\hat{P}_{ik}\hat{H}(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots, N) = \hat{H}(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots, N)\hat{P}_{ik} \quad (20.7)$$

для всех пар i, k . Применим оператор \hat{P}_{ik} к стационарному уравнению Шрёдингера:

$$\hat{P}_{ik}\hat{H}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots, N) = \hat{P}_{ik}E\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots, N). \quad (20.8)$$

Поскольку согласно (20.7) гамильтониан коммутирует с обменным оператором,

$$\hat{H}\hat{P}_{ik}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots) = \hat{P}_{ik}E\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots) = E\hat{P}_{ik}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots),$$

т.е.

$$\hat{H}\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, i, \dots) = E\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, i, \dots). \quad (20.9)$$

Мы видим, что в результате применения оператора \hat{P}_{ik} энергия системы не изменилась. Возникает вопрос: различны ли состояния $\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots)$ и $\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, i, \dots)$? Ответ дает принцип неразличимости одинаковых микрочастиц: «В квантово-механических системах реализуются только такие состояния, которые не меняются при обмене тождественных частиц». Например, для системы двух тождественных частиц математически этот принцип можно записать с помощью плотности вероятности следующим образом:

$$|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2. \quad (20.10)$$

В общем случае по аналогии с (20.10) будем иметь

$$|\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots, N)|^2 = |\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, i, \dots, N)|^2. \quad (20.11)$$

Принцип неразличимости одинаковых микрочастиц частиц играет основную роль при квантово-механическом описании систем, состоящих из одинаковых частиц, и является постулатом.

3. Симметричные и антисимметричные состояния. Бозоны и фермионы

Согласно определению оператора перестановки частиц

$$\hat{P}_{ik} \Psi(i, k) = \Psi(k, i). \quad (20.12)$$

Из (20.10) следует, что состояние $\Psi(k, i)$ может отличаться от исходного $\Psi(i, k)$ только на несущественный фазовый множитель, т.е.

$$\Psi(k, i) = e^{i\alpha} \Psi(i, k). \quad (20.13)$$

Поэтому

$$\hat{P}_{ik} \Psi(i, k) = \lambda \Psi(i, k), \quad (20.14)$$

где

$$\lambda = e^{i\alpha}$$

представляет собой собственное значение оператора перестановки частиц. Таким образом, уравнение (20.14) есть уравнение для собственных функций $\Psi(i, k)$ и собственных значений λ оператора \hat{P}_{ik} . Для определения этих собственных функций и собственных значений применим к (20.14) ещё раз оператор перестановки \hat{P}_{ik} . Тогда получим

$$\hat{P}_{ik} \hat{P}_{ik} \Psi(i, k) = \lambda \hat{P}_{ik} \Psi(i, k). \quad (20.15)$$

В результате двукратного применения оператора \hat{P}_{ik} функция $\Psi(i, k)$ не изменится, поэтому будем иметь

$$\Psi(i, k) = \lambda^2 \Psi(i, k),$$

т.е.

$$\lambda^2 = 1. \quad (20.16)$$

Отсюда получаем два собственных значения оператора перестановки \hat{P}_{ik}

$$\lambda = \pm 1 \quad (20.17)$$

и соответствующие собственные функции:

$$\hat{P}_{ik} \Psi(i, k) = +\Psi(i, k), \quad \lambda = +1, \quad (20.18)$$

или

$$\hat{P}_{ik} \Psi(i, k) = -\Psi(i, k), \quad \lambda = -1. \quad (20.19)$$

Таким образом, существуют два класса функций. Первые функции (20.18) не меняются при перестановке координат i -й и k -й частиц, и поэтому они называются

симметричными. Вторые функции (20.19) меняют свой знак на противоположный, и поэтому они называются антисимметричными относительно перестановки тождественных частиц под номерами i и k .

Этот вывод справедлив для перестановки двух любых тождественных частиц. Если какая-либо пара из системы N тождественных частиц описывается волновыми функциями с определенным типом симметрии, то всякая другая пара таких же частиц тоже будет описываться функциями с тем же самым типом симметрии. Таким образом, возможны два класса состояний в системе одинаковых частиц:

$$\hat{P}_{ik} \Psi_s = \Psi_s \text{ (симметричные состояния),} \quad (20.20)$$

$$\hat{P}_{ik} \Psi_a = -\Psi_a \text{ (антисимметричные состояния).} \quad (20.21)$$

Поскольку оператор \hat{P}_{ik} коммутирует с гамильтонианом

$$[\hat{P}_{ik}, \hat{H}]_- = 0,$$

свойства симметрии волновой функции сохраняются с течением времени, т.е. переходов между двумя классами состояний не происходит.

Выбор того или иного класса состояний обусловлен природой частиц, образующих систему. Частицы, имеющие целый спин

$$0, \hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots,$$

описываются симметричными волновыми функциями, а частицы с полуцелым спином

$$\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \frac{5}{2}\hbar, \dots$$

– антисимметричными волновыми функциями.

Согласно теореме Паули о связи спина и статистики (1940 г.) частицы с целым спином подчиняются квантовой статистике Бозе–Эйнштейна (1924 г.) и называются бозонами, а частицы с полуцелым спином подчиняются квантовой статистике Ферми–Дирака и называются фермионами.

Спин $\frac{1}{2}$ имеют электроны, протоны, нейтроны, гипероны, нейтрино, кварки и соответствующие античастицы. Спином $\frac{3}{2}$ обладают, например, барионные резонансы. Поэтому все эти частицы относятся к фермионам.

Спин 0 имеют π -мезоны, K-мезоны, скалярный бозон Хиггса. Спин 1 имеют переносчики фундаментальных взаимодействий (кванты соответствующих полей): фотон, глюоны, промежуточные векторные бозоны (W^+ , W^- , Z^0). Спином 2 должны обладать гравитоны – гипотетические переносчики гравитационного взаимодействия. Все эти частицы с целым спином относятся к бозонам.

В связи с рассматриваемым вопросом представляет интерес высказывание Вольфганга Паули в фундаментальной монографии (1933 г.) «Общие принципы волновой механики»: «Опыт показывает, что для каждого сорта частиц существуют состояния только одного-единственного класса. Это может быть только симметричный, либо антисимметричный класс. Опыт показывает далее, что для электронов и нуклонов в природе встречается исключительно антисимметричный класс. Для других частиц, например, для ядер гелия (α -частиц), в природе встречается и симметричный класс. Представляется весьма своеобразным то обстоятельство, что волновая механика дает *больше* возможностей, и притом равноправных с точки зрения принципа соответствия, чем встречается в природе; остается надеяться, что будущая теория элементарных частиц приведет также к более глубокому проникновению в сущность этого ограниченного выбора природы» [26, с. 497].

Какие же дополнительные возможности предсказывает квантовая механика? Ответ на этот вопрос тесно связан с числами заполнения данного квантового состояния. В случае статистики Бозе–Эйнштейна числа заполнения могут принимать любые значения, т.е. нет ограничений на число частиц в данном k -ом квантовом состоянии:

$$n_k = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$$

Как показывается в курсе статистической физики, при низких температурах бозоны имеют тенденцию накапливаться в низшем квантовом состоянии, образуя бозе-конденсат, предсказанный Эйнштейном в 1925 г. [36]. В случае же статистики Ферми–Дирака существует ограничение, связанное с принципом запрета (принципом Паули):

$$n_k = 0, 1.$$

В 1939 г. итальянский физик Джентиле предложил промежуточную квантовую статистику, для которой числа заполнения ограничены сверху:

$$n_k = 0, 1, 2, \dots, n_{max}.$$

Функция распределения Джентиле удовлетворяет принципу соответствия. В частных предельных случаях она переходит в функции распределения Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна. Волновые функции частиц, которые могут описываться такой статистикой, должны иметь более сложные виды симметрии, чем два предшествующих класса. Более трёх десятилетий статистика Джентиле рассматривалась только лишь как интересная теоретическая возможность. В 1972 г. С.В. Вонсовский и М.С. Свирский доказали возможность реализации промежуточной квантовой статистики в магнитных системах [9].

4. Принцип Паули

В 1925 г. Паули сформулировал для системы тождественных ферми-частиц принцип запрета, который получил название принципа Паули: «В квантовом состоянии, описываемом одной совокупностью квантовых чисел, может находиться не более, чем один фермион». Покажем, что этот принцип является следствием антисимметричности волновой функции для фермионов.

Пусть Ψ_a и Ψ_b – два одноэлектронных состояния. В атоме электрон характеризуется набором четырех квантовых чисел: главное (n), орбитальное (ℓ), магнитное (m) и магнитное спиновое (m_s). Поэтому положим, что

$$a = (n, \ell, m, m_s), \quad b = (n', \ell', m', m'_s).$$

Волновую функцию двух невзаимодействующих электронов можно построить двумя способами:

$$\Psi_I = \Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2); \quad \Psi_{II} = \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1). \quad (20.22)$$

Волновая функция Ψ_I означает, что первый электрон находится в квантовом состоянии a , а второй электрон – в квантовом состоянии b . Волновая функция Ψ_{II} получается в результате обмена двух тождественных электронов местами: в квантовом состоянии a находится второй электрон, а в квантовом состоянии b – первый.

Построим антисимметричную волновую функцию системы из двух электронов:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1)]. \quad (20.23)$$

Множитель $1/\sqrt{2}$ появляется из условия нормировки. Функцию (20.23) можно записать в виде определителя

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_a(2) \\ \Psi_b(1) & \Psi_b(2) \end{vmatrix}. \quad (20.24)$$

Убедимся в том, что эта функция является антисимметричной относительно перестановки электронов. Будем иметь

$$\Psi(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_a(2) & \Psi_a(1) \\ \Psi_b(2) & \Psi_b(1) \end{vmatrix}. \quad (20.25)$$

При переходе от $\Psi(1,2)$ к $\Psi(2,1)$ в определителе меняются местами столбцы, поэтому

$$\Psi(2,1) = -\Psi(1,2). \quad (20.26)$$

Теперь предположим, что оба электрона оказались в одном и том же квантовом состоянии, т.е. $\Psi_a = \Psi_b$. Тогда согласно (20.24) и (20.25)

$$\begin{aligned} \Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_a(2) \\ \Psi_a(1) & \Psi_a(2) \end{vmatrix} = 0, \\ \Psi(2,1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_a(2) & \Psi_a(1) \\ \Psi_a(2) & \Psi_a(1) \end{vmatrix} = 0, \end{aligned}$$

поскольку в каждом определителе оказываются две одинаковые строки. Следовательно,

$$|\Psi(1,2)|^2 = 0,$$

т.е. такое состояние не реализуется.

Таким образом, в состоянии с данным набором четырех квантовых чисел (n, ℓ, m, m_s) может находиться не более, чем один электрон. Другими словами, в атоме мы не найдем двух электронов с одним и тем же квантовым «адресом».

Покажем, что для бозонов, описываемых симметричными волновыми функциями, принцип Паули не имеет места. Тогда вместо (20.23) будем иметь

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1)]. \quad (20.27)$$

Перестановка двух электронов местами не приведет к смене знака волновой функции, изменится лишь порядок слагаемых:

$$\Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1) + \Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2)]. \quad (20.28)$$

Таким образом, в случае бозонов

$$\Psi(1, 2) = \Psi(2, 1). \quad (20.29)$$

Предположим теперь, что $\Psi_a = \Psi_b$. Тогда

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(1) \cdot \Psi_a(2) + \Psi_a(2) \cdot \Psi_a(1)] \neq 0,$$

$$\Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(2) \cdot \Psi_a(1) + \Psi_a(1) \cdot \Psi_a(2)] = \Psi(1, 2) \neq 0,$$

т.е. возможно нахождение двух электронов в одном и том же квантовом состоянии:

$$|\Psi(1, 2)|^2 \neq 0.$$

В общем случае N частиц волновая функция системы фермионов записывается в виде определителя

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{a_1}(1) & \Psi_{a_1}(2) & \dots & \Psi_{a_1}(N) \\ \Psi_{a_2}(1) & \Psi_{a_2}(2) & \dots & \Psi_{a_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{a_N}(1) & \Psi_{a_N}(2) & \dots & \Psi_{a_N}(N) \end{vmatrix}. \quad (20.30)$$

Перестановка двух частиц соответствует перестановке двух столбцов определителя, что приводит к смене его знака. Из (20.30) следует, что если среди номеров состояний a_1, a_2, \dots есть два одинаковых, то две строки определителя совпадут и он обратится в нуль. Таким образом, требование принципа Паули сводится к тому, чтобы никакие две строки в определителе (20.30) не совпадали между собой ($a_i \neq a_j$).



**Вольфганг Паули
(1900–1958)**

Выдающийся швейцарский физик-теоретик, лауреат Нобелевской премии 1945 г. Основные работы посвящены квантовой механике и физике элементарных частиц.

Свою первую научную работу, посвященную общей теории относительности, Паули написал в 1918 г., будучи восемнадцатилетним студентом Мюнхенского университета. Как и многие выдающиеся теоретики его поколения, он был учеником А. Зоммерфельда.

В 1923 г. он начал заниматься квантовой теорией. Первой проблемой, к которой он приложил свои силы, было теоретическое объяснение аномального эффекта Зеемана. «Коллега, встретивший меня, когда я бесцельно бродил по прекрасным улицам Копенгагена, дружески сказал: «Вы выглядите очень несчастным». На что я пылко ответил: «Как может выглядеть человек счастливым, если он думает об аномальном эффекте Зеемана!», – настолько он был поглощен этой задачей.

Размышления над этим эффектом привели Паули к объяснению тонкой структуры спектральных линий. Паули приписал электрону новое квантовое число, принимающее два значения. И определил его как «двузначность, не описываемую классически». Когда в 1925 г. Гаудсмит и Уленбек открыли спин электрона, стало ясно, что введенное Паули новое квантовое число есть проекция электронного спина, которая может принимать два значения.

В 1925 г. Паули сформулировал принцип запрета (принцип Паули), который является одним из основных законов природы.

В 1927 г. Паули показал, каким образом спин должен быть введен в математический аппарат квантовой механики. В этом же году Паули пишет работу о спиновом парамагнетизме электронного газа.

В 1930 г. Паули предсказал существование нейтрино. Его гипотеза позволила объяснить непрерывный энергетический спектр электронов, рождающихся при β -распаде.

В 1936–1940 гг. Паули опубликовал серию работ, в которых установил связь между спином и статистикой. Важнейшим достижением Паули явилась теорема Людερса–Паули, устанавливающая инвариантность уравнений относительно трех преобразований симметрии: пространственной инверсии, зарядового сопряжения и обращения времени.

Лекция 21. Двухэлектронные системы

1. Атом гелия

Атом гелия представляет собой простейшую многоэлектронную систему. Она состоит из двух электронов, движущихся в кулоновском поле ядра с зарядом $+Ze$ (рис. 41). Задача решается на основе результатов теории возмущений в случае двукратного вырожденного уровня с учетом свойств симметрии волновой функции системы двух тождественных электронов.

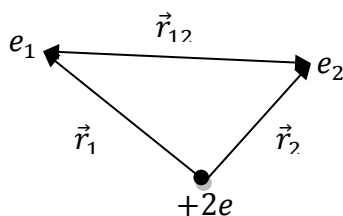


Рис. 41. Модель атома гелия

1.1. Применение теории возмущений двукратно вырожденного уровня для определения энергетического спектра двухэлектронной системы

Запишем гамильтониан системы двух электронов:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2}_{\text{Кинетическая часть}} - \underbrace{\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}}_{\text{Кулоновское взаимодействие электронов с ядром}} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\text{Кулоновское отталкивание электронов}}. \quad (21.1)$$

Гамильтониан (21.1) можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02} + \hat{W} = \hat{H}_0 + \hat{W}, \quad (21.2)$$

где \hat{H}_0 – оператор энергии электронов в кулоновском поле ядра (без учета взаимодействия электронов друг с другом),

$$\begin{aligned}\hat{H}_{01} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1}, \\ \hat{H}_{02} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2}, \\ \hat{W} &= \frac{e^2}{r_{1,2}}\end{aligned}\quad (21.3)$$

– энергия взаимодействия электронов, рассматриваемая как малое возмущение.

Покажем, что в отсутствие межэлектронного взаимодействия, когда $\hat{W} = 0$, неразличимость электронов приводит к двукратному обменному вырождению. Запишем стационарное уравнение Шрёдингера для двух электронов, находящихся в квантовых состояниях $\Psi_a(1)$ и $\Psi_b(2)$:

$$\hat{H}_{01} \Psi_a(1) = E_a \Psi_a(1) \quad (21.4)$$

$$\hat{H}_{02} \Psi_b(2) = E_b \Psi_b(2). \quad (21.5)$$

При этом имеются две возможности построения волновой функции двух невзаимодействующих электронов:

$$\Psi_I = \Psi_a(1) * \Psi_b(2), \quad (21.6)$$

$$\Psi_{II} = \Psi_a(2) * \Psi_b(1). \quad (21.7)$$

Подставляя эти волновые функции в уравнения (21.4) и (21.5), получим

$$1) \hat{H}_0 \Psi_I = (\hat{H}_{01} + \hat{H}_{02}) \Psi_a(1) * \Psi_b(2) = E_a \Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_a(1) E_b \Psi_b(2) = (E_a + E_b) \Psi_a(1) \Psi_b(2) = E_0 \Psi_I,$$

$$2) \hat{H}_0 \Psi_{II} = (\hat{H}_{01} + \hat{H}_{02}) \Psi_a(2) * \Psi_b(1) = (E_b + E_a) \Psi_a(2) \Psi_b(1) = E_0 \Psi_{II}.$$

Таким образом, уровню E_0 соответствует два состояния Ψ_I и Ψ_{II} , отличающиеся обменом координат и спинов электронов, то есть возникает двукратное обменное вырождение (рис. 42).

$$\frac{\Psi_I, \Psi_{II}}{E_0}$$

Рис. 42. Двукратное обменное вырождение

Определим уровни энергии при учете возмущения ($\widehat{W} \neq 0$). Согласно теории возмущений двукратно вырожденного уровня под влиянием возмущения происходит снятие вырождения, т.е. первоначально вырожденный уровень расщепляется на два различных уровня в соответствии с формулой

$$E_{1,2} = E_0 + \frac{W_{11} + W_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{W_{11} - W_{22}}{2}\right)^2 + |W_{12}|^2}. \quad (21.8)$$

Теперь нам необходимо установить вид матричных элементов оператора возмущения, входящих в (21.8). Как известно,

$$W_{11} = \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi_I^* \widehat{W} \Psi_I dV_1 dV_2. \quad (21.9)$$

С учетом (21.6) и (21.7) получим

$$W_{11} = \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi_a^*(1) \Psi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{1,2}} \Psi_a(1) \Psi_b(2) dV_1 dV_2. \quad (21.10)$$

Второй диагональный матричный элемент оператора возмущения

$$W_{22} = \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi_{II}^* \widehat{W} \Psi_{II} dV_1 dV_2 \quad (21.11)$$

имеет вид

$$W_{22} = \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi_a^*(2) \Psi_b^*(1) \frac{e^2}{r_{1,2}} \Psi_a(2) \Psi_b(1) dV_1 dV_2. \quad (21.12)$$

Очевидно, что

$$W_{11} = W_{22}. \quad (21.13)$$

Обозначим эту энергию буквой K , т.е.

$$W_{11} = W_{22} = K. \quad (21.14)$$

Определим недиагональные матричные элементы оператора возмущения

$$W_{12} = \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi_I^* \widehat{W} \Psi_{II} dV_1 dV_2, \quad (21.15)$$

или

$$W_{12} = \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi_a^*(1) \Psi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{1,2}} \Psi_a(2) \Psi_b(1) dV_1 dV_2. \quad (21.16)$$

Обозначим этот интеграл буквой A . Очевидно, что

$$W_{12} = W_{21} = A. \quad (21.17)$$

Тогда из (21.8) с учетом (21.14) и (21.17) следует, что

$$E_{1,2} = E_0 + K \pm A. \quad (21.18)$$

Таким образом, при учете межэлектронного взаимодействия обменное вырождение снимается. Первоначально двукратно вырожденный уровень расщепляется на два уровня (рис. 43)

$$E_1 = E_0 + K - A, \quad (21.19)$$

$$E_2 = E_0 + K + A. \quad (21.20)$$

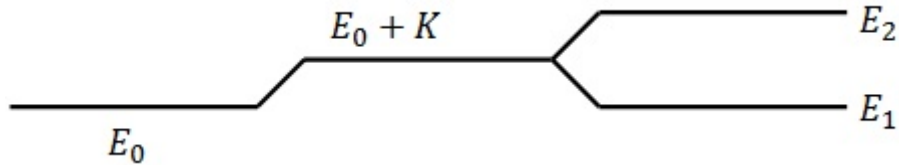


Рис. 43. Снятие вырождения уровня E_0 при учете кулоновского взаимодействия электронов

1.2. Обменный и кулоновский интегралы

Выясним физический смысл интегралов K и A . Интеграл (21.10) можно переписать в виде

$$W_{11} = \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{e|\Psi_a(1)|^2 * e|\Psi_b(2)|^2}{r_{1,2}} dV_1 dV_2, \quad (21.21)$$

или

$$W_{11} = K = \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho_1 \rho_2}{r_{1,2}} dV_1 dV_2. \quad (21.22)$$

Этот интеграл представляет собой среднюю кулоновскую энергию взаимодействия двух зарядов, один из которых распределен в пространстве с плотностью $\rho_1 = e|\Psi_a(1)|^2$, а второй – с плотностью $\rho_2 = e|\Psi_b(2)|^2$. Поэтому интеграл K называется кулоновским интегралом. Аналогично

$$W_{22} = \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{e|\Psi_a(2)|^2 * e|\Psi_b(1)|^2}{r_{1,2}} dV_1 dV_2 \quad (21.23)$$

также представляет собой кулоновский интеграл.

Сложнее интерпретировать недиагональные матричные элементы. Из (21.16) следует, что каждый из двух электронов может с некоторой вероятностью находиться как в состоянии Ψ_a , так и в состоянии Ψ_b :

$$W_{12} = A = \int_{V_1} \int_{V_2} \Psi_a^*(1)\Psi_b(1) \frac{e^2}{r_{1,2}} \Psi_a(2)\Psi_b^*(2) dV_1 dV_2. \quad (21.24)$$

Такой интеграл называется обменным. Он не имеет наглядного классического толкования и имеет чисто квантовую природу. Формально можно ввести обменные плотности электрических зарядов

$$\rho_{ab}(\vec{r}_1) = e\Psi_a^*(1)\Psi_b(1), \quad (21.25)$$

$$\rho_{ab}^*(\vec{r}_2) = e\Psi_a(2)\Psi_b^*(2), \quad (21.26)$$

обусловленные возможностью «частичного» нахождения каждого электрона в состоянии Ψ_a и в состоянии Ψ_b . Тогда обменную энергию можно рассматривать как кулоновскую энергию взаимодействия двух зарядов, распределенных с плотностями ρ_{ab} и ρ_{ab}^* :

$$A = \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho_{ab}(\vec{r}_1)\rho_{ab}^*(\vec{r}_2)}{r_{1,2}} dV_1 dV_2. \quad (21.27)$$

Таким образом, обменная энергия возникает благодаря чисто квантовому эффекту обмена электронов между различными состояниями.

1.3. Триплетные и синглетные состояния. Орто- и парагелий

Волновая функция двух электронов атома гелия может быть представлена в виде произведения двух частей: координатной и спиновой

$$\Psi = \Psi_{\text{коорд}} * \Psi_{\text{спин}}. \quad (21.28)$$

Сначала определим координатную часть волновой функции. Ее можно построить в виде суперпозиции исходных состояний

$$\Psi_{\text{коорд}} = C_1\Psi_I + C_2\Psi_{II}. \quad (21.29)$$

В теории возмущений двукратно вырожденного уровня была получена следующая система двух уравнений (формула (16.42) в лекции 16):

$$\begin{cases} (E_0 - E + W_{11})C_1 + W_{12}C_2 = 0, \\ W_{21}C_1 + (E_0 - E + W_{22})C_2 = 0. \end{cases}$$

С учетом (21.14) и (21.17) эта система имеет вид

$$\begin{cases} (E_0 - E + K)C_1 + AC_2 = 0, \\ AC_1 + (E_0 - E + K)C_2 = 0. \end{cases} \quad (21.30)$$

Подставив в первое уравнение этой системы решение E_1 из (21.19), получим, что $C_2 = -C_1$. После подстановки в эту систему решения E_2 из (21.20) будем иметь $C_2 = C_1$. В результате получаются два класса состояний:

$$\Psi_1 = C_1(\Psi_I - \Psi_{II}) = C_1[\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)], \quad (21.31)$$

$$\Psi_2 = C_1(\Psi_I + \Psi_{II}) = C_1[\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)]. \quad (21.32)$$

Функция Ψ_1 является антисимметричной, поскольку она меняет знак при перестановке координат электронов. Функция Ψ_2 является симметричной относительно перестановки координат двух тождественных электронов (она не меняет знак при такой перестановке).

Теперь определим спиновую часть волновой функции. Электроны подчиняются принципу Паули, поэтому полная волновая функция (21.28) должна быть антисимметричной относительно перестановки электронов. Отсюда следует, что антисимметричной координатной волновой функции (21.31) соответствует симметричная спиновая волновая функция (триплет)

$$\Psi_{\text{спин},1} = \Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{array}{ll} (1) \uparrow (2) \uparrow & S_z = 1 \\ (1) \uparrow (2) \downarrow + (1) \downarrow (2) \uparrow & S_z = 0 \\ (1) \downarrow (2) \downarrow & S_z = -1 \end{array} \right\} (S = 1), \quad (21.33)$$

а симметричной координатной функции (21.32) соответствует антисимметричная спиновая функция (синглет)

$$\Psi_{\text{спин},2} = \Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1) \uparrow (2) \downarrow - (1) \downarrow (2) \uparrow], S = 0 S_z = 0. \quad (21.34)$$

Множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$ появляется вследствие условия нормировки волновой функции. Триплетные состояния (21.33) – это состояния с параллельными спинами электронов. Всего имеется три таких состояния, соответствующих трем возможным

ориентациям суммарного спина. А синглетные состояния (21.34) – это состояния с антипараллельными спинами, при этом суммарный спин двухэлектронной системы равен нулю (рис. 44).

Таким образом, мы получили два класса состояний атома гелия: парагелий и ортогелий.

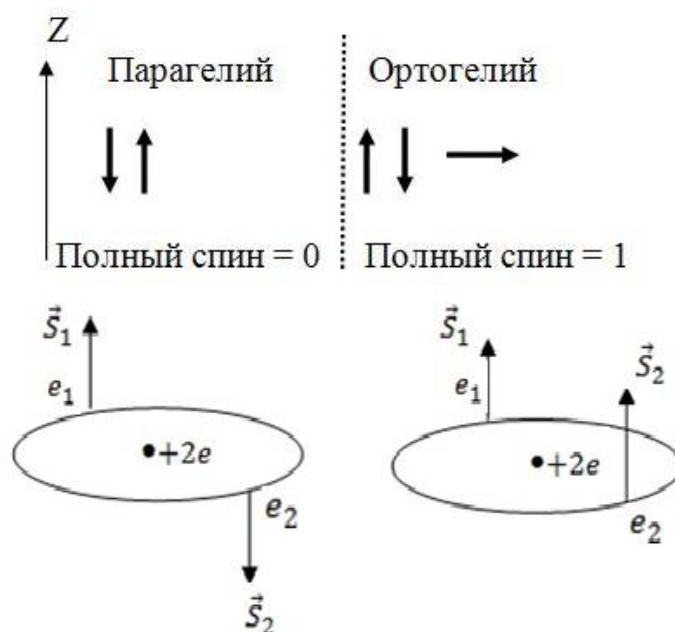


Рис. 44. Ориентация спинов в синглетном ($S = 0$) и триплетном ($S = 1$) состояниях

1. Парагелий: волновая функция симметрична относительно перестановки координат, полный спин равен нулю, мультиплетность (число состояний с данным спином) $N_s = 2s + 1 = 1$. Мультиплетная структура отсутствует. Спектральные линии являются одиночными (синглетными). В обозначениях термов слева вверху указывается единица (например, 1S , 1P , 1D).

2. Ортогелий: волновая функция антисимметрична относительно перестановки координат, общий спин равен единице, мультиплетность $N_s = 2s + 1 = 3$. Соответственно, термы ортогелия являются тройными, спектральные линии состоят из трех близких линий (триплеты). В обозначениях термов ортогелия слева вверху указывается цифра 3 (например, 3S , 3P , 3D).

Определим основное состояние атома гелия. Рассмотрим вначале координатную часть волновой функции ортогелия. Согласно (21.31) она является антисимметричной относительно перестановки координат электронов, т.е.

$$\Psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi_1(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (21.35)$$

При $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 = \vec{r}$ из (21.35) следует, что

$$\Psi_1(\vec{r}, \vec{r}) + \Psi_1(\vec{r}, \vec{r}) = 0,$$

т.е.

$$\Psi_1(\vec{r}, \vec{r}) = 0. \quad (21.36)$$

Такая функция не может соответствовать основному состоянию, поскольку согласно осцилляционной теореме в основном состоянии волновая функция не имеет узлов. Следовательно, ортогелий не является основным состоянием.

К этому же выводу можно прийти, анализируя спиновую часть волновой функции с учетом принципа Паули. В случае ортогелия должна реализоваться электронная конфигурация $1S^1 2S^1$, в случае парагелия оба электрона могут находиться в состоянии $1S^2$ с антипараллельными спинами. Поэтому состояние парагелия имеет более низкую энергию, чем ортогелия:

$$E_{\text{пара}} < E_{\text{орто}}. \quad (21.37)$$

Таким образом, в нормальном состоянии гелий – это парагелий (рис. 45).

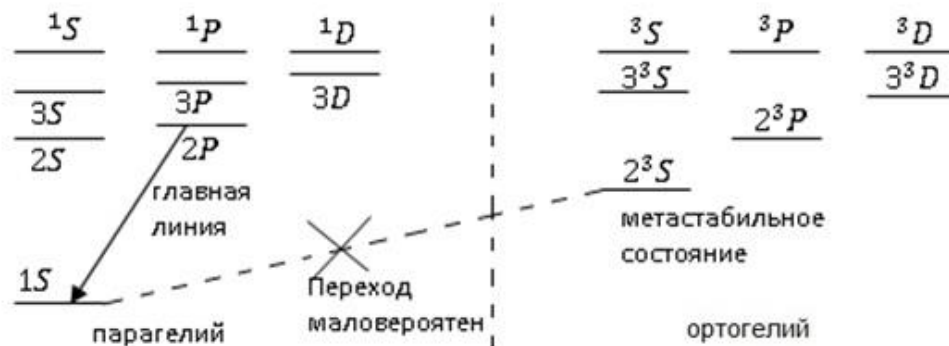


Рис. 45. Схема уровней энергии атомов гелия

Нижнее состояние ортогелия есть состояние 2^3S , которое является метастабильным. Переход в нижнее состояние – это переход в состояние 1^1S парагелия, который связан с изменением спина. Такой переход маловероятен. Поясним это на примере действия световой волны. Энергия электрона в поле световой волны

$$W_1 = -e\mathcal{E}a, \quad (21.38)$$

где \mathcal{E} – напряженность электрического поля, a – размер атома. Энергия взаимодействия магнитного момента электрона ($\vec{\mu}_B$) с магнитным полем \mathcal{H} световой волны

$$W_2 = -(\vec{\mu}_B \vec{\mathcal{H}}) = -\frac{e\hbar}{2m_0c} \mathcal{H}. \quad (21.39)$$

Для световой волны $\mathcal{E} = \mathcal{H}$, поэтому

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{\hbar}{2m_0ca} \sim \frac{p}{m_0c} \sim \frac{v}{c} < \frac{1}{100}. \quad (21.40)$$

Таким образом, свет не вызывает переходы с изменением спина, т.е. с возбуждением мультиплетности.

2. Молекула водорода

Молекула водорода состоит из двух одинаковых атомов и является простейшим примером молекулы с гомеополярной связью («гомео» по-гречески означает «подобный»). Квантовая теория молекулы водорода H_2 была построена в 1927 г. В. Гайтлером и Ф. Лондоном на основе метода возмущений. Рассмотрев задачу о молекуле водорода, мы сможем ответить на вопрос, почему два нейтральных атома образуют молекулу, т.е. сможем понять происхождение гомеополярной (ковалентной) связи.

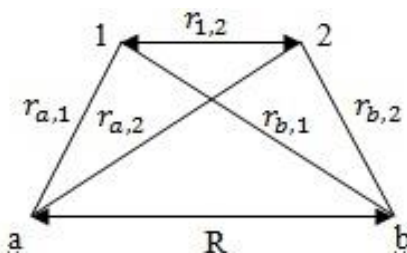


Рис. 46. Схема молекулы водорода

Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов водорода $U(R)$ состоит из двух частей: из энергии кулоновского взаимодействия ядер $\frac{e^2}{R}$ и из энергии электронов $E(R)$, зависящей от расстояния между ядрами (рис. 46):

$$U(R) = \frac{e^2}{R} + E(R). \quad (21.41)$$

Необходимо определить энергию электронов $E(R)$.

а) Вначале рассмотрим случай больших расстояний между атомами, когда можно пренебречь влиянием одного атома на движение электрона в другом атоме ($R \rightarrow \infty$). Тогда можно считать, что энергия электронов равна сумме их энергий в каждом из атомов: $E(R) = 2E_0$, где $E_0 = 13,6$ эВ (энергия атома водорода в основном состоянии). Волновые функции невзаимодействующих электронов можно построить по аналогии с атомом гелия:

$$\Psi_I = \Psi_a(1) * \Psi_b(2), \quad (21.42)$$

$$\Psi_{II} = \Psi_a(2) * \Psi_b(1). \quad (21.43)$$

Функция Ψ_I соответствует случаю, когда первый электрон находится в атоме a (около ядра a), а второй электрон – в атоме b (около ядра b). В силу неразличимости электронов возможно и состояние Ψ_{II} , когда в поле ядра a находится второй электрон, а в поле ядра b – первый. Обе эти функции соответствуют одной и той же энергии, т.е. имеет место двукратное обменное вырождение. В отсутствие взаимодействия электронов уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\hat{H}_0(C_1\Psi_I + C_2\Psi_{II}) = 2E_0(C_1\Psi_I + C_2\Psi_{II}). \quad (21.44)$$

б) При сближении атомов ($R \rightarrow 0$) возникает перекрытие волновых функций. В этом случае решением уравнения Шрёдингера будет

$$\Psi = C_1\Psi_I + C_2\Psi_{II} + \varphi, \quad (21.45)$$

где φ – малая поправка к нулевому приближению. Соответствующая добавка появится и к уровням энергии:

$$E(R) = 2E_0 + \varepsilon(R). \quad (21.46)$$

Изменение энергии электронов $\varepsilon(R)$ при сближении атомов водорода необходимо найти.

Запишем гамильтониан для системы двух электронов в молекуле водорода:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a1}}}_{\hat{H}_{01}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b2}}}_{\hat{H}_{02}} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{1,2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}}}_{\hat{W}}. \quad (21.47)$$

Здесь наряду с операторами кинетической энергии обоих электронов входят следующие слагаемые:

- 1) потенциальная энергия первого электрона в поле ядра a $\left(-\frac{e^2}{r_{a1}}\right)$,
- 2) потенциальная энергия второго электрона в поле ядра b $\left(-\frac{e^2}{r_{b2}}\right)$,
- 3) потенциальная энергия первого электрона и ядра b $\left(-\frac{e^2}{r_{b1}}\right)$,
- 4) потенциальная энергия второго электрона и ядра a $\left(-\frac{e^2}{r_{a2}}\right)$,
- 5) энергия межэлектронного взаимодействия $\left(\frac{e^2}{r_{1,2}}\right)$.

В отличие от атома гелия, добавка к гамильтониану, связанная с возмущением

$$\hat{W} = \frac{e^2}{r_{1,2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}}, \quad (21.48)$$

включает, помимо энергии взаимодействия электронов друг с другом, также взаимодействие электронов и ядер, принадлежащих разным атомам.

Подставляя (21.45) и (21.46) в стационарное уравнение Шрёдингера

$$(\hat{H}_0 + \hat{W})\Psi = E\Psi,$$

получим

$$(\hat{H}_0 + \hat{W})(C_1\Psi_I + C_2\Psi_{II} + \varphi) = (2E_0 + \varepsilon)(C_1\Psi_I + C_2\Psi_{II} + \varphi). \quad (21.49)$$

Сохраняя только члены первого порядка малости (пренебрегая произведениями $\hat{W}\varphi$ и $\varepsilon\varphi$ как членами второго порядка малости), будем иметь

$$(\hat{H}_0 - 2E_0)\varphi = (\varepsilon - \hat{W})(C_1\Psi_I + C_2\Psi_{II}). \quad (21.50)$$

Мы получили неоднородное уравнение для определения поправок к волновой функции (φ) и к уровням энергии (ε). Для того чтобы найти его решение, воспользуемся математической теоремой, согласно которой неоднородное уравнение имеет решение, если его правая часть ортогональна к решению однородного уравнения. В нашем случае однородное уравнение имеет вид

$$(\hat{H}_0 - 2E_0)(C_1\Psi_I + C_2\Psi_{II}) = 0, \quad (21.51)$$

его решениями являются функции Ψ_I и Ψ_{II} . Поэтому, применяя указанную теорему, получим два уравнения:

$$\iint_{V_1V_2} \Psi_I^*(\varepsilon - \hat{W})(C_1\Psi_I + C_2\Psi_{II})dV_1dV_2, \quad (21.52)$$

$$\iint_{V_1V_2} \Psi_{II}^*(\varepsilon - \hat{W})(C_1\Psi_I + C_2\Psi_{II})dV_1dV_2 = 0. \quad (21.53)$$

Введем следующие обозначения:

$$K = \iint_{V_1V_2} \Psi_I^*\hat{W}\Psi_I dV_1dV_2 = \iint_{V_1V_2} \Psi_{II}^*\hat{W}\Psi_{II} dV_1dV_2, \quad (21.54)$$

$$A = \iint_{V_1V_2} \Psi_I^*\hat{W}\Psi_{II} dV_1dV_2 = \iint_{V_1V_2} \Psi_{II}^*\hat{W}\Psi_I dV_1dV_2, \quad (21.55)$$

$$S^2 = \iint_{V_1V_2} \Psi_I^*\Psi_{II} dV_1dV_2 = \iint_{V_1V_2} \Psi_{II}^*\Psi_I dV_1dV_2. \quad (21.56)$$

Рассмотрим подробнее интегралы (21.54) – (21.56). Подставляя в (21.54) выражения для \hat{W} из (21.48) и Ψ_I из (21.42), получим

$$K = \iint_{V_1V_2} \Psi_a^2(1) \left\{ \frac{e^2}{r_{1,2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} \right\} \Psi_b^2(2) dV_1dV_2. \quad (21.57)$$

Обозначим через $\rho_2 = -e\Psi_b^2(2)$ среднюю плотность электрического заряда, создаваемую электроном 2 в атоме b , через $\rho_1 = -e\Psi_a^2(1)$ – среднюю плотность электрического заряда, создаваемую электроном 1 в атоме a . Тогда интеграл K запишется в виде

$$K = \iint_{V_1V_2} \frac{\rho_1\rho_2}{r_{1,2}} dV_1dV_2 + \int_{V_1} \frac{e}{r_{b1}} \rho_1 dV_1 + \int_{V_2} \frac{e}{r_{a2}} \rho_2 dV_2. \quad (21.58)$$

Здесь первый интеграл есть средняя потенциальная энергия электронов, находящихся в разных атомах, второй интеграл – это средняя потенциальная энергия электрона 1 атома a в поле ядра b , третий интеграл есть средняя потенциальная энергия электрона 2 атома b в поле ядра a . Следовательно, интеграл K представляет собой среднюю энергию электростатического взаимодействия атомов (без учета взаимодействия ядер) и поэтому, так же, как и в атоме гелия, называется кулоновским интегралом.

Интеграл (21.55) – это обменный интеграл. Подставляя в (21.55) значение \widehat{W} , Ψ_I и Ψ_{II} , получим

$$A = \iint_{V_1 V_2} \Psi_a(1)\Psi_b(2) \left\{ \frac{e^2}{r_{1,2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} \right\} \Psi_a(2)\Psi_b(1) dV_1 dV_2. \quad (21.59)$$

При записи интеграла учтена вещественность волновых функций электрона в атоме водорода.

Наконец интеграл s^2 из (21.56) – это квадрат интеграла перекрытия, обусловленный неортогональностью волновых функций $\Psi_a(1)$ и $\Psi_b(1)$, а так же $\Psi_a(2)$ и $\Psi_b(2)$:

$$s = \int \Psi_a(1)\Psi_b(1) dV_1 = \int \Psi_a(2)\Psi_b(2) dV_2. \quad (21.60)$$

При $R \rightarrow \infty$ волновые функции Ψ_a и Ψ_b , экспоненциально убывая с расстоянием, практически не перекрываются, поэтому $s \rightarrow 0$. Наоборот, если $R = 0$, то ядра a и b совпадают, поэтому $s = 1$ (рис. 47). Таким образом,

$$0 \leq s \leq 1. \quad (21.61)$$

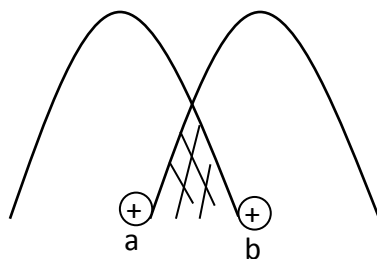


Рис. 47. Перекрывание волновых функций

С учетом введенных обозначений уравнения (21.52) и (21.53) примут вид:

$$\begin{cases} (\varepsilon - K)C_1 + (\varepsilon s^2 - A)C_2 = 0 & (21.62) \\ (\varepsilon s^2 - A)C_1 + (\varepsilon - K)C_2 = 0 & (21.63) \end{cases}$$

Данная система имеет нетривиальное решение, если определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных C_1 и C_2 , обращается в нуль:

$$\begin{vmatrix} (\varepsilon - K) & (\varepsilon s^2 - A) \\ (\varepsilon s^2 - A) & (\varepsilon - K) \end{vmatrix} = 0. \quad (21.64)$$

Отсюда следуют два решения

$$\varepsilon_1 = \frac{K - A}{1 - s^2}, \quad (21.65)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{K + A}{1 + s^2}. \quad (21.66)$$

Поэтому согласно (21.46) имеем

$$E_1 = 2E_0 + \frac{K - A}{1 - s^2}, \quad (21.67)$$

$$E_2 = 2E_0 + \frac{K + A}{1 + s^2}. \quad (21.68)$$

Подстановка ε_1 в (21.62) дает $C_1 = -C_2$, а подстановка ε_2 дает $C_1 = C_2$. Поэтому согласно (21.45) получим два класса функций: антисимметричная функция относительно перестановки координат электронов

$$\Psi_{a-c} = C_1(\Psi_I - \Psi_{II}) + \varphi \quad (21.69)$$

и симметричная координатная волновая функция

$$\Psi_{\text{сим}} = C_1(\Psi_I + \Psi_{II}) + \varphi. \quad (21.70)$$

Действуя по аналогии с задачей об атоме гелия, подберем соответствующие спиновые части волновых функций, учитывая, что полная волновая функция должна быть антисимметричной.

В таблице 11 представлена энергия $U(R)$ (21.41) двух атомов водорода для антисимметричного (21.69) и симметричного (21.70) состояний.

Кулоновский K и обменный A интегралы согласно (21.57) и (21.59) содержат волновые функции, которые экспоненциально убывают с расстоянием. Достаточно вспомнить радиальную часть волновой функции основного состояния атома водорода:

$$\Psi(r) = \frac{2}{\sqrt{4\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}, \quad (21.71)$$

где r – расстояние электрона от ядра, a – радиус первой боровской орбиты. Очевидно, что оба интеграла K и A убывают с увеличением расстояния между атомами R как $e^{-\frac{2R}{a}}$.

Таблица 10

Энергия	Волновая функция
$U_1 = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K - A}{1 - \delta^2}$	$\Psi_T; S = 1 (S_z = 1, 0, -1); \uparrow\uparrow$ триплет
$U_1 = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K + A}{1 + \delta^2}$	$\Psi_S; S = 0 (S_z = 0); \uparrow\downarrow$ синглет

Графики поведения энергий U_1 и U_2 в зависимости от расстояния между атомами водорода R представлены на рис. 48.

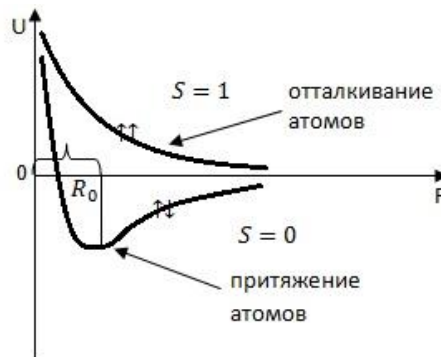


Рис. 48. Энергия взаимодействия двух атомов водорода

Из рисунка видно, что энергия U_1 , соответствующая антисимметричной координатной и симметричной спиновой (триплетной) функции, отвечает отталкиванию двух атомов водорода. В этом случае молекула образоваться не может. Наоборот, в синглетном состоянии кривая для энергии U_2 имеет минимум при $R_0 = 1,4a = 0,74 \cdot 10^{-8}$ см. Поэтому устойчивая гомеоплярная связь образуется в синглетном состоянии. Т.е. силы притяжения возникают только в случае антипараллельной ориентации спинов электронов.

Синглетное состояние будет энергетически более выгодным ($E_S < E_T$), если $A < 0$, т.е. при условии отрицательного знака обменной энергии. Таким образом, ответственными за образование гомеоплярной химической связи являются обменные силы, имеющие квантовую природу. Решающим фактором в образовании ковалентной связи является не заряд, а спин электрона!

Подводя итог рассмотрения двух простейших многоэлектронных систем (атом гелия и молекула водорода), отметим, что построение квантовой теории этих систем потребовало учета:

- 1) принципа неразличимости тождественных частиц,
- 2) принципа Паули,
- 3) свойств симметрии волновой функции.

Лекция 22. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Д.И. Менделеев расположил известные в то время 63 химических элемента в порядке возрастания атомного веса и обнаружил повторяемость их химических свойств. Это позволило ему сформулировать в 1869 г. Периодический закон, согласно которому свойства химических элементов находятся в периодической зависимости от их атомного веса.

Открытый им закон Менделеев выразил в виде таблицы «периодической системы элементов по группам и рядам». Однако в ряде мест своей таблицы Менделеев отступил от исходного принципа – расположения элементов по возрастающему атомному весу, выдвинув на первый план периодичность химических свойств, и ввел понятие порядкового номера (Z) элемента. Например,

аргон (Ar): $Z = 18$, $A = 40$; калий (K): $Z = 19$, $A = 39$;
теллур (Te): $Z = 52$, $A = 128$; йод (I): $Z = 53$, $A = 127$.

В 1913–1914 гг. Резерфорд и Мозли показали, что порядковый номер элемента совпадает с зарядом ядра, а следовательно, и с числом электронов в атоме. В настоящее время Периодический закон Д.И. Менделеева формулируется следующим образом: «Физико-химические свойства элементов находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов».

Проявлением периодичности является, например, поведение энергии ионизации атомов в зависимости от порядкового номера элемента (рис. 49).

Первое обоснование периодической системы элементов было дано Н. Бором в 1922 г. на основе созданной им теории строения атома. Трактовка Бора опиралась на рассмотрение последовательного связывания электронов с атомом в поле ядра. При этом описание состояний электронов проводилось с помощью трех квантовых чисел (спин ещё не был тогда известен), и в качестве дополнительной гипотезы, необходимой для объяснения эмпирических данных, вводилось ограничение числа электронов в каждой оболочке. Эта гипотеза, фактически предвосхитившая принцип Паули, оправдывалась необходимостью объяснения особой устойчивости заполненных электронных оболочек и имела фундаментальное значение для понимания периодичности свойств элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядер.

Дальнейшее обоснование периодической системы было дано на основе квантовой механики.

1. Идеальная схема заполнения электронных оболочек атомов

Теория периодической системы основывается на трех принципах:

1) описание состояния электрона в атоме четырьмя квантовыми числами:

главное $n = 1, 2, 3, \dots$,

орбитальное $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$,

магнитное $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \ell$,

магнитное спиновое $m_s = \pm \frac{1}{2}$;

2) принцип Паули, согласно которому в атоме может быть только один электрон с данным набором квантовых чисел;

3) принцип минимума энергии: по мере возрастания атомного номера и увеличения числа электронов в атоме каждый вновь присоединяющийся электрон занимает состояние с наименьшей возможной энергией.

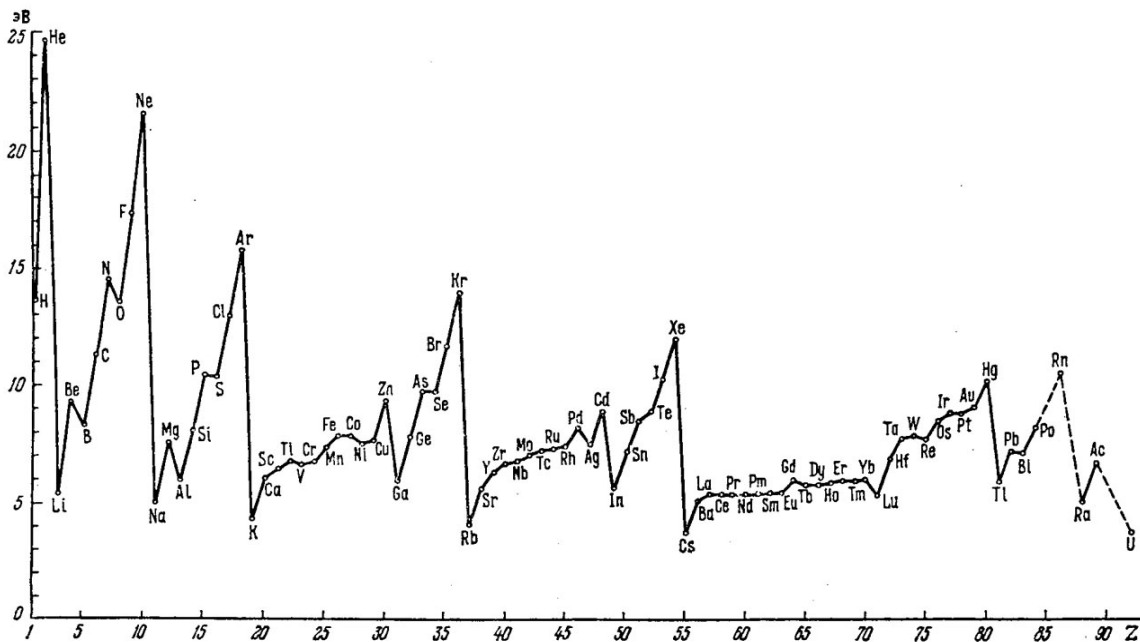


Рис. 49. Зависимость энергии ионизации от порядкового номера элемента

Совокупность электронов, обладающих одинаковым главным квантовым числом (n , следовательно, одинаковой энергией), образует электронный слой. Слои обозначаются большими буквами латинского алфавита: K, L, M, N, O... Такое обозначение имеет историческое происхождение: спектральные линии характеристического рентгеновского излучения собраны в несколько серий: K, L, M, N, O... В спектроскопии это обозначение сложилось до создания квантовой механики.

Совокупность электронов с данными значениями главного n и орбитального ℓ квантовых чисел образует оболочку (термин «оболочка» используется также в смысле совокупности всех электронов, окружающих атомное ядро). Определим возможное число электронов в орбитальных состояниях и электронных слоях.

1. Согласно принципу Паули в состоянии, характеризующемся набором четырех квантовых чисел (n, ℓ, m, m_s), может находиться не более, чем один электрон:

$$N_{n,\ell,m,m_s} = 0; 1. \quad (22.1)$$

2. В состоянии с данным набором трёх квантовых чисел (n, ℓ, m) могут находиться 2 электрона, отличающиеся проекцией спина ($m_s = \pm 1/2$):

$$N_{n,\ell,m} = 2. \quad (22.2)$$

3. В состоянии с данными (n, ℓ) могут находиться $2(2\ell + 1)$ электронов, поскольку при данном орбитальном квантовом числе ℓ магнитное квантовое число m принимает $(2\ell + 1)$ значений, а удвоение числа возможных состояний обусловлено двумя проекциями спина:

$$N_{n,\ell} = 2(2\ell + 1). \quad (22.3)$$

4. В состоянии с данным главным квантовым числом n могут находиться $2n^2$ электронов:

$$N_n = \sum_0^{n-1} 2(2\ell + 1) = 2n^2. \quad (22.4)$$

Число электронов в различных орбитальных состояниях и электронных слоях представлено в таблицах 11–13.

Таблица 11

ℓ	0	1	2	3	4	5
орбитальные состояния	s	p	d	f	g	h
N_ℓ	2	6	10	14	18	22

Таблица 12

n	1	2	3	4	5	6
слой	K	L	M	N	O	P
N_n	2	8	18	32	50	72

При построении электронных конфигураций многоэлектронных атомов важное значение имеют два эмпирических правила.

1. Правило Клечковского: заполнение электронных оболочек в атоме происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n + \ell)$. При заданном значении $(n + \ell)$ наименьшую энергию имеет орбитальное состояние с меньшим n . Последовательность заполнения оболочек должна быть следующей:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s.$$

Таблица 13

n	Слой	Число электронов в орбитальных состояниях					Число электронов в слое
		p ($\ell=0$)	p ($\ell=1$)	d ($\ell=2$)	f ($\ell=3$)	g ($\ell=4$)	
1	K	2	–	–	–	–	2
2	L	2	6	–	–	–	8
3	M	2	6	10	–	–	18
4	N	2	6	10	14	–	32
5	O	2	6	10	14	18	50

Последовательность орбитальных состояний в атоме отражена в таблице 14.

Таблица 14

Последовательность орбитальных состояний в атоме				
($n + \ell$)	n	ℓ	Оболочки	
1	1	0	1s	Первый период
2	2	0	2s	
3	2	1	2p	Второй период
	3	0	3s	
4	3	1	3p	Третий период
	4	0	4s	
5	3	2	3d	Четвёртый период
	4	1	4p	
	5	0	5s	
6	4	2	4d	Пятый период
7	5	1	5p	Шестой период
	6	0	6s	
	4	3	4f	
	5	2	5d	
8	6	1	6p	Седьмой период
	7	0	7s	
	5	3	5f	
	6	2	6d	
8	7	1	7p	Начало восьмого периода
	8	0	8s	

2. Правило Хунда: наименьшей энергией обладает терм с наибольшим значением суммарного спина и наибольшим (при этом значении спина) суммарным орбитальным моментом в пределах, допускаемых принципом Паули.

Заполнение оболочек происходит следующим образом. Каждый вновь присоединяющийся электрон связывается с атомом в состоянии с наименьшими возможными квантовыми числами. Когда число электронов достигает значения $N_e = 2n^2$, тогда построение слоя заканчивается и образуется устойчивая структура инертного газа. Следующий электрон заполняет уже новый слой. В идеальной таблице число элементов в периоде определяется максимальным числом электронов в слое (таблица 13).

2. Строение отдельных периодов системы химических элементов

Вначале имеется совпадение между числом электронов в слое, рассчитанным в идеальной схеме по формуле $N_e = 2n^2$, и число элементов в периоде реальной таблицы: в первом периоде содержатся два элемента (водород и гелий) и $N_e = 2$; во втором периоде имеются 8 элементов (от лития до неона) и столько же электронов соответствуют слою с $n = 2$. Однако, начиная с третьего периода, возникают расхождения с идеальной схемой заполнения электронных оболочек. Действительно,

число элементов в периоде: 2, 8, 8, 18, 18, 32, ...

число электронов в слое: 2, 8, 18, 32, ... (без повторений)

Это расхождение обусловлено тем, что в рамках идеальной схемы не учитывается взаимодействие электронов между собой, и считается, что каждый электрон находится в кулоновском (т.е. в центрально-симметричном) поле атомного ядра. Предполагается, что орбитальный момент импульса $K = \hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}$ является сохраняющейся величиной. Но закон сохранения момента импульса имеет место только в центрально-симметричном силовом поле. А поле, в котором движется электрон в атоме, создается ядром и всеми остальными электронами. Поэтому оно не обладает сферической симметрией. Что касается учета межэлектронного взаимодействия, то при его наличии волновая функция не может быть представлена в виде произведения волновых функций отдельных (независимых) электронов. Для описания состояния всей электронной оболочки атома необходима

волновая функция системы многих взаимодействующих частиц. Ввиду сложности такой задачи приходится вводить приближение о состояниях отдельных электронов. Рассмотрим порядок заполнения электронных слоев и строение отдельных периодов таблицы Д.И. Менделеева (таблица 15).

В начале периодической системы, когда число электронов невелико, взаимодействие между ними не существенно, поэтому заполнение электронных состояний происходит в соответствии с идеальной схемой. В атоме водорода электрон, занимая состояние с наименьшими квантовыми числами, будет иметь главное квантовое число $n = 1$, орбитальное квантовое число $\ell = 0$, т.е. будет связываться с атомом в состоянии $1s$. В атоме гелия два электрона так же находятся в состоянии $1s$, при этом их спины антипараллельны в соответствии с принципом Паули. Электронная конфигурация атома гелия описывается формулой $1s^2$. Таким образом, слой K у гелия оказывается заполненным, и первый период таблицы Менделеева завершается.

В атоме лития третий (валентный) электрон связан в состоянии $2s$. Четвертый электрон в атоме бериллия так же будет находиться в состоянии $2s$; соответствующая электронная конфигурация будет иметь вид $1s^2 2s^2$. Пятый электрон бора связывается с атомом уже в состоянии $2p$. В атоме углерода в оболочке $2p$ находятся два электрона, причем с одинаковой ориентацией спинов, в соответствии с правилом Хунда. Заполнение $2p$ -оболочки завершается у атома неона, имеющего электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$. И, таким образом, заполнение L -слоя ($n = 2$) заканчивается, образуется второй период, содержащий 8 элементов от лития до неона. На этом совпадение с идеальной схемой заканчивается.

Одиннадцатый электрон атома натрия связывается уже в состоянии $3s$, принадлежащем слою M ($n = 3, \ell = 0$). Это согласуется со спектроскопическими и химическими данными: щелочной металл натрий является аналогом лития. Начиная с алюминия, происходит заполнение $3p$ -оболочки, которое продолжается вплоть до аргона ($Z = 18$), имеющего электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Таблица 15

Распределение электронов в атомах

№	Элемент	Электронная конфигурация	Электронные оболочки										
			K	L		M			N				
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	
1	H	I период $1s^1$	1										
2	He	$1s^2$	↑↓										
3	Li	II период $1s^2 2s^1$	↑↓	↑									
4	Be	$1s^2 2s^2$	↑↓	↑↓									
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	↑↓	↑↓	↑								
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	↑↓	↑↓	↑↑								
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	↑↓	↑↓	↑↑↑								
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	↑↓	↑↓	↑↑↑ ↓↓↓								
Конец идеальной схемы													
11	Na	III период Конфигурация неона + $3s^1$	2	2	6	1							
12	Mg	$3s^2$	2	2	6	2							
13	Al	$3s^2 3p^1$	2	2	6	2	1						
14	Si	$3s^2 3p^2$	2	2	6	2	2						
15	P	$3s^2 3p^3$	2	2	6	2	3						
18	Ar	$3s^2 3p^6$	2	2	6	2	6						
19	K	IV период Конфигурация аргона + $3s^2 3p^6 4s^1$	2	2	6	2	6	-	1				
20	Ca	$3s^2 3p^6 4s^2$	2	2	6	2	6	-	2				
21	Sc	$3p^6 3d^1 4s^2$	2	2	6	2	6	1	2				
22	Ti	$3p^6 3d^2 4s^2$	2	2	6	2	6	2	2				
26	Fe	$3p^6 3d^6 4s^2$	2	2	6	2	6	6	2				
27	Co	$3p^6 3d^7 4s^2$	2	2	6	2	6	7	2				
28	Ni	$3p^6 3d^8 4s^2$	2	2	6	2	6	8	2				
29	Cu	$3d^{10} 4s^1$	2	2	6	2	6	10	1				
30	Zn	$3d^{10} 4s^2$	2	2	6	2	6	10	2				
31	Ga	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	2	2	6	2	6	10	2	1			
36	Kr	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	2	2	6	2	6	10	2	6			

Окончание таблицы 15

№	Элемент	Электронная конфигурация	Электронные оболочки											
			N		O				P			Q		
			4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	7p	
		V период Конфигурация криптона +												
37	Rb	5s ¹	-	-	1									
38	Sr	5s ²	-	-	2									
39	Y	4d ¹ 5s ²	1	-	2									
41	Nb	4d ⁴ 5s ¹	4	-	1									
44	Ru	4d ⁷ 5s ¹	7	-	1									
45	Rh	4d ⁸ 5s ¹	8	-	1									
46	Pd	4d ¹⁰	10	-	-									
47	Ag	4d ¹⁰ 5s ¹	10	-	1									
49	In	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	10	-	2	1								
54	Xe	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	10	-	2	6								
		VI период												
55	Cs	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 6s ¹	10	-	2	6	-	-	1					
56	Ba	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 6s ²	10	-	2	6	-	-	2					
57	La*	5d ¹ 6s ²	10	-	2	6	1	-	2					
58	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	10	1	2	6	1	-	2					
59	Pr	4f ² 5d ¹ 6s ²	10	2	2	6	1	-	2					
63	Eu	4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	10	6	2	6	1	-	2					
71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	10	14	2	6	1	-	2					
72	Hf	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	10	14	2	6	2	-	2					
74	W	4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	10	14	2	6	4	-	2					
76	Os	4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	10	14	2	6	6	-	2					
77	Ir	4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	10	14	2	6	7	-	2					
78	Pt	4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	10	14	2	6	9	-	1					
79	Au	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	10	14	2	6	10	-	1					
80	Hg	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	10	14	2	6	10	-	2					
81	Tl	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	10	14	2	6	10	-	2	1				
86	Rn	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	10	14	2	6	10	-	2	6				
		VII период Конфигурация радона +												
87	Fr	7s ¹						-	2	6			1	
89	Ac**	6d ¹ 7s ²						-	2	6	1		2	
90	Th	6d ² 7s ²						-	2	6	2		2	
91	Pa	5f ² 6d ¹ 7s ²							2	2	6	1	2	
92	U	5f ³ 6d ¹ 7s ²							3	2	6	1	2	
103	Lr	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²							14	2	6	1	2	
115	Mc	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ³							14	2	6	10	2	3
116	Lv	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴							14	2	6	10	2	4
117	Ts	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁵							14	2	6	10	2	5
118	Og	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶							14	2	6	10	2	6

Казалось бы, что после завершения заполнения оболочки $3p$ девятнадцатый электрон калия, согласно идеальной схеме, должен связываться с атомом в состоянии $3d$. Однако это не согласуется с химическими и спектроскопическими данными. Поскольку калий является щелочным металлом, то по аналогии с натрием и литием его валентный электрон должен находиться в состоянии $4s$. Из спектроскопических данных также следует, что девятнадцатый электрон калия присоединяется в состоянии $4s$, а не $3d$.

Согласно (3.24) и (3.26) уровни энергии водородоподобного атома могут быть записаны в форме, содержащей постоянную Ридберга:

$$E_n = -\frac{R_H c h}{n^2} Z^2, \quad (22.5)$$

где R_H – постоянная Ридберга для водорода. Из (22.5) следует, что

$$\frac{R_H}{n^2} Z^2 = -\frac{E_n}{c h} = T_n, \quad (22.6)$$

где T_n – спектральный терм. Таким образом,

$$\sqrt{\frac{T_n}{R_H}} = \frac{Z}{n}. \quad (22.7)$$

Учитывая поправку на экранирование ядра внутренними электронами δ , мы приходим к закону Мозли (1913 г.) для характеристического рентгеновского излучения

$$\sqrt{\frac{T_n}{R_H}} = \frac{Z - \delta}{n}. \quad (22.8)$$

Диаграмма Мозли для изоэлектронного ряда, начинающегося с калия (рис. 50), показывает, что прямая для терма $3D$ пересекает прямую $4S$ между $Z = 20$ и $Z = 21$. Поэтому у калия терм $3D$ лежит ниже терма $4S$.

Согласно (22.6) термы пропорциональны энергии, взятой со знаком минус, поэтому в состоянии $3d$ калия энергия оказывается выше, чем в состоянии $4s$. Следовательно, девятнадцатый электрон должен присоединиться к атому калия в состоянии $4s$, а не $3d$. Двадцатый электрон атома кальция также связывается в состоянии $4s$. И, только начиная со скандия ($Z = 21$), происходит заполнение $3d$ -оболочки, поскольку у скандия прямая $3D$ лежит уже выше прямой $4S$.

Скандий открывает первую группу переходных элементов (группа железа), которая заканчивается триадой Fe, Co, Ni. Эти три элемента (железо, кобальт, никель) являются классическими ферромагнетиками. Их ферромагнетизм обусловлен существованием незаполненной $3d$ -оболочки (следовательно, нескомпенсированным, отличным от нуля спином электронов).

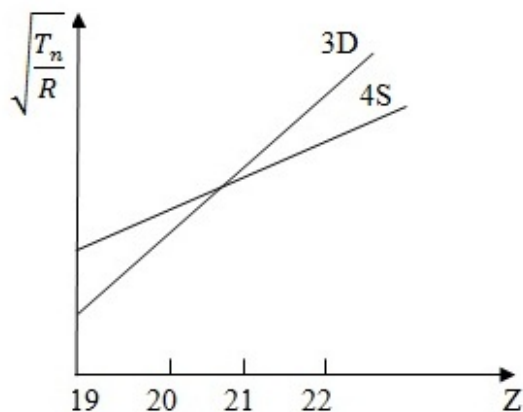


Рис. 50. Диаграмма Мозли

Аналогичная «аномалия» заполнения электронных оболочек имеет место у рубидия ($Z = 37$). Его 37-й электрон связывается в состоянии $5s$, а не $4d$, в соответствии с химическими и спектроскопическими данными. В атоме стронция 38-й электрон также оказывается в состоянии $5s$. И, только начиная с иттрия ($Z = 39$), происходит заполнение $4d$ -оболочки, которое заканчивается у палладия ($Z = 46$). В результате возникает вторая группа переходных элементов (группа палладия), которая завершается триадой Ru, Rh, Pd (рутений, родий, палладий).

Третья группа переходных элементов связана с заполнением $5d$ -оболочки от лантана ($5d^1 6s^2$) до платины ($5d^9 6s^1$). Эта группа завершается триадой Os, Ir, Pt (осмий, иридий, платина), которую называют группой платины.

Таким образом, многоэлектронное взаимодействие приводит к недостроенным внутренним оболочкам. Следует заметить, что заполнение d -оболочек происходит менее закономерно, чем заполнение s - и p -оболочек. При этом наблюдается

«конкуренция» s - и p -состояний. Например, в группе железа атом хрома (Cr) имеет конфигурацию $3d^54s$, но не $3d^44s^2$. За атомом никеля (Ni) с конфигурацией $3d^84s^2$ следует сразу атом меди (Cu) с полностью заполненной d -оболочкой ($3d^{10}4s^1$).

Интересный случай отступления от нормального порядка заполнения электронных слоев имеет место у редкоземельных элементов. В первой группе редких земель, следующей за лантаном ($Z=57$) и содержащей 14 элементов от церия до лютеция ($Z = 58 - 71$), заполняются $4f5d^16s^2$ -состояния. Поскольку $4f$ -электроны принадлежат глубоким внутренним оболочкам, а внешний слой соответствует конфигурации $6s^2$, как и у лантана, то эти элементы имеют схожие химические свойства и соответствуют одной клетке периодической системы. Они называются лантанидами. При заполнении $4f$ -оболочек наблюдается «конкуренция» $4f$ -, $5d$ - и $6s$ -состояний.

Вторая группа редких земель – актиниды. Она содержит 14 элементов, следующих за актинием Ac ($Z = 89$), от тория до лоуренсия ($Z = 90 - 103$). В этой группе происходит заполнение $6d$ - и $5f$ -оболочек: от $6d^17s^2$ у актиния до $5f^{14}6d^17s^2$ у лоуренсия.

Таким образом, с точки зрения квантовой механики, периодичность физико-химических свойств элементов объясняется периодичностью структуры внешних электронных оболочек. Например, все инертные (благородные) газы имеют по 8 электронов во внешних электронных оболочках. Щелочные металлы имеют один внешний s -электрон, сверх оболочки инертного газа. Щелочно-земельные металлы (II группа таблицы Менделеева) имеют 2 s -электрона сверх оболочки инертного газа. Галогены (VII группа таблицы) имеют оболочки, в которых недостает одного электрона до оболочки инертного газа. С учетом оболочечной структуры атома становится понятной отмеченная ранее периодичность в поведении энергии ионизации атомов (рис. 49). Легче всего удалить электрон из атомов щелочных металлов, имеющих по одному валентному электрону, труднее всего – из атомов инертных газов, обладающих замкнутой электронной оболочкой. Поэтому минимумы энергии ионизации соответствуют щелочным металлам, а максимумы – инертным газам.

Во времена Менделеева было известно 63 химических элемента. Сам Менделеев предсказал более 10 элементов. Из теории водородоподобного атома, построенной Бором, следует, что возможное число химических элементов составляет 137 (см. лекцию 3). Квантовая электродинамика предсказывает больше (порядка 170). На декабрь 2016 г. известно 118 химических элементов. Их названия официально утверждены Международным союзом теоретической и прикладной химии – ИЮПАК (IUPAC). В 2009 году, с синтезом 117 элемента (открытого после 118 элемента), седьмой период таблицы Менделеева был завершён.

Последний естественный элемент (встречающийся в природе) – уран ($Z = 92$). При $Z > 92$ короткодействующие ядерные силы не могут компенсировать дальнедействующие кулоновские силы отталкивания и атомное ядро становится неустойчивым, испытывая спонтанное деление. Поэтому все заурановые элементы синтезированы искусственным путем.

Заслуга открытия последних 15 элементов (104–118) принадлежит признанным мировым научным центрам: Объединённому институту ядерных исследований (ОИЯИ, Дубна, Московская область, Россия), Институту тяжелых ионов (GSI, Дармштадт, Германия), Ливерморской национальной лаборатории им. Э. Лоуренса (LLNL, Ливермор, Калифорния, США), Окриджской национальной лаборатории (ORNL, Теннесси, США), Национальной лаборатории им. Э. Лоуренса (LBNL, Беркли, Калифорния, США), ускорительному научному центру RIKEN (Япония). Список этих элементов с указанием даты открытия приведен в таблице 16.

Таблица 16

Z	Название	Символ	Год открытия	Первооткрыватель
104	Резерфордий	Rf	1964	ОИЯИ (Г.Н. Флёрв)
105	Дубний	Db	1970	ОИЯИ (Г.Н. Флёрв)
106	Сиборгий	Sg	1974	LBNL
107	Борий	Bh	1976	ОИЯИ (Ю.Ц. Оганесян)
108	Хассий	Hs	1984	GSI
109	Мейтнерий	Mt	1982	GSI
110	Дармштадтий	Ds	1994	GSI

111	Рентгений	Rg	1994	GSI
112	Коперниций	Cn	1996	GSI
113	Нихоний	Nh	2003	ОИЯИ, LLNL, RIKEN
114	Флёровий	Fl	1998	ОИЯИ (Ю.Ц. Оганесян)
115	Московский	Mc	2004	ОИЯИ, LLNL, ORNL
116	Ливерморий	Lv	2000	ОИЯИ, LLNL
117	Теннессин	Ts	2009	ОИЯИ, LLNL, ORNL
118	Оганессон	Og	2004	ОИЯИ, LLNL, ORNL

28 ноября 2016 г. ИЮПАК утвердил названия четырех химических элементов, которые ранее имели временные названия: унунтрий (113), унунпентий (115), унунсептий (117), унуноктий (118). Элемент 113 получил название «нихоний» (от японского слова *nihon*, которое означает «Япония»), учитывая приоритет центра RIKEN в открытии этого элемента. Элемент 115 назван «московий» в честь Московской области, в которой расположен Объединенный институт ядерных исследований (Дубна). Элемент 117 стал именоваться «теннессин» в знак признания вклада штата Теннесси, а 118-й – «оганессон» – в честь академика РАН Юрия Цолаковича Оганесяна, научного руководителя лаборатории ядерных реакций ОИЯИ и соавтора открытий 104–107 элементов периодической системы.

В расширенной схеме таблицы Менделеева, предложенной в 1969 г. Г.Т. Сиборгом (американский химик и радиофизик, лауреат Нобелевской премии), теоретически предсказаны элементы, получившие название «суперактиноиды». Это химические элементы с номерами 121–153 (расположенные под актиноидами), в которых, предположительно, должны заполняться 5g- и 6f-состояния (таблица 17). Ведутся поиски этих элементов в природных условиях, а также имеются попытки их искусственного синтеза. Проблема верхней границы периодической системы химических элементов относится к числу актуальных проблем современной физики.

Периодическая таблица Д. И. Менделеева

Период	Ряд	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	1	(H)							H ¹ 1,00797 Водород	He ² 4,0026 Гелий	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> Обозначение элемента Атомный номер </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px auto; width: 60px;"> Li³ 6,939 Литий </div> <div style="text-align: right; margin-top: 5px;">Относительная атомная масса</div>	
2	2	Li ³ 6,939 Литий	Be ⁴ 9,0122 Бериллий	B ⁵ 10,811 Бор	C ⁶ 12,01115 Углерод	N ⁷ 14,0067 Азот	O ⁸ 15,9994 Кислород	F ⁹ 18,9984 Фтор	Ne ¹⁰ 20,179 Неон			
3	3	Na ¹¹ 22,9898 Натрий	Mg ¹² 24,305 Магний	Al ¹³ 26,9815 Алюминий	Si ¹⁴ 28,086 Кремний	P ¹⁵ 30,9738 Фосфор	S ¹⁶ 32,064 Сера	Cl ¹⁷ 35,453 Хлор	Ar ¹⁸ 39,948 Аргон			
4	4	K ¹⁹ 39,102 Калий	Ca ²⁰ 40,08 Кальций	Sc ²¹ 44,956 Скандий	Ti ²² 47,90 Титан	V ²³ 50,942 Ванадий	Cr ²⁴ 51,996 Хром	Mn ²⁵ 54,9380 Марганец	Fe ²⁶ 55,847 Железо	Co ²⁷ 58,9330 Кобальт	Ni ²⁸ 58,71 Никель	
	5	Cu ²⁹ 63,546 Медь	Zn ³⁰ 65,37 Цинк	Ga ³¹ 69,72 Галлий	Ge ³² 72,59 Германий	As ³³ 74,9216 Мышьяк	Se ³⁴ 78,96 Селен	Br ³⁵ 79,904 Бром	Kr ³⁶ 83,80 Криптон			
5	6	Rb ³⁷ 85,47 Рубидий	Sr ³⁸ 87,62 Стронций	Y ³⁹ 88,905 Иттрий	Zr ⁴⁰ 91,22 Цирконий	Nb ⁴¹ 92,906 Ниобий	Mo ⁴² 95,94 Молибден	Tc ⁴³ [99] Технеций	Ru ⁴⁴ 101,07 Рутений	Rh ⁴⁵ 102,905 Родий	Pd ⁴⁶ 106,4 Палладий	
	7	Ag ⁴⁷ 107,868 Серебро	Cd ⁴⁸ 112,40 Кадмий	In ⁴⁹ 114,82 Индий	Sn ⁵⁰ 118,69 Олово	Sb ⁵¹ 121,75 Сурьма	Te ⁵² 127,60 Теллур	I ⁵³ 126,9044 Иод	Xe ⁵⁴ 131,30 Ксенон			
6	8	Cs ⁵⁵ 132,905 Цезий	Ba ⁵⁶ 137,34 Барий	La* ⁵⁷ 138,91 Лантан	Hf ⁷² 178,49 Гафний	Ta ⁷³ 180,948 Тантал	W ⁷⁴ 183,85 Вольфрам	Re ⁷⁵ 186,2 Рений	Os ⁷⁶ 190,2 Осмий	Ir ⁷⁷ 192,2 Иридий	Pt ⁷⁸ 195,09 Платина	
	9	Au ⁷⁹ 196,967 Золото	Hg ⁸⁰ 200,59 Ртуть	Tl ⁸¹ 204,37 Таллий	Pb ⁸² 207,19 Свинец	Bi ⁸³ 208,980 Висмут	Po ⁸⁴ [210]* Полоний	At ⁸⁵ [210] Астат	Rn ⁸⁶ [222] Радон			
7	10	Fr ⁸⁷ [223] Франций	Ra ⁸⁸ [226] Радий	Ac** ⁸⁹ [227] Актиний	Rf ¹⁰⁴ [261] Резерфордий	Db ¹⁰⁵ [262] Дубний	Sg ¹⁰⁶ [263] Сиборгий	Bh ¹⁰⁷ [262] Борий	Hs ¹⁰⁸ [265] Хассий	Mt ¹⁰⁹ [266] Майтнерий	Ds ¹¹⁰ [271] Дармштадтий	
	11	Rg ¹¹¹ [272] Рентгений	Cn ¹¹² [285] Коперниций	Nh ¹¹³ [286] Нихоний	Fl ¹¹⁴ Флеровий	Mc ¹¹⁵ Московский	Lv ¹¹⁶ Ливерморий	Ts ¹¹⁷ Теннессин	Og ¹¹⁸ [294] Оганесон			

Лантаноиды*	58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,907 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [147]* Прометий	62 Sm 150,35 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний	65 Tb 158,924 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,930 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,934 Тулий	70 Yb 173,04 Иттербий	71 Lu 174,97 Лютеций
Актиноиды**	90 Th 232,038 Торий	91 Pa [231] Протактиний	92 U 238,03 Уран	93 Np [237] Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [252]* Калифорний	99 Es [254] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [257] Менделевий	102 No [259] Нобелий	103 Lr [260] Лоуренсий

Рис. 51. Таблица Менделеева

Таблица 17

Лантаноиды	57 La Лантан	Элементы 58–71 от церия (Ce) до лютеция (Lu)					
Актиноиды	89 Ac Актиний	Элементы 90–103 от тория (Th) до лоуренсия (Lr)					
Суперактиноиды	121 Ubu Унбиуний	122 Ubb Унбибий	123 Ubt Унбитрий	124 Ubq Унби-квадий	125 Ubp Унби-пентий	126 Ubh Унби-гексий	

3. Спин и валентность

Валентность характеризует свойство атомов соединяться друг с другом, образуя молекулу. Простейшей молекулой является молекула водорода H_2 . Как мы уже видели ранее, в основном (синглетном) состоянии полный спин молекулы водорода равен нулю, поскольку происходит взаимная компенсация спинов валентных электронов. При этом каждый атом водорода находится в состоянии $1s^1$, т.е. для каждого атома спин $s = 1/2$ и валентность $\nu = 1$. Таким образом, валентность связана со спином:

$$\boxed{\nu = 2s}. \quad (22.9)$$

Поскольку суммарный спин отличен от нуля при наличии нескомпенсированных спинов, то валентность совпадает с числом неспаренных электронов внешнего слоя.

Валентности теперь ясна причина:
 Непарный электрон здесь виноват,
 Валентность – функция удвоенного спина,
 Здесь важен спин, а вовсе не заряд!

Для иллюстрации связи спина и валентности рассмотрим элементы главных групп таблицы Менделеева (таблица 18).

1. Щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). В нормальном состоянии эти элементы имеют спин $S = 1/2$, соответственно, их валентность равна 1. Например, в атоме лития с конфигурацией $1s^2 2s^1$ имеется один внешний электрон, что обеспечивает валентность, равную 1.

Таблица 18

группа	1s	2s	2p	3s	3p	4s	4p	s	u	элек- тронная конфигу- рация	при- меры
I (щелоч- ные) Li (z=3)	↑↓	↑						1/2	1	s ¹	
II (щелоч- но-зе- мельные) Be (z=4) Be*	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	↑					0 1	0 2	s ² sp	
III B (z=5) B*	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	↑ ↑↑					1/2 3/2	1 3	s ² p sp ²	
IV C (z=6) C*	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	↑↑ ↑↑↑					1 2	2 4	s ² p ² sp ³	
V N (z=7) N*	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	↑↑↑ ↑↑↑↑	↑				3/2 5/2	3 5	s ² p ³ sp ³ s'	NH ₃ HNO ₃
VI S (z=16) S* S**	↑↓ ↑↓ 2	↑↓ ↑↓ 2	↑↑↑↑ ↓↓↓↓ 6 6	↑↓ ↑↓ ↑	↑↑↑ ↓ ↑↑↑ ↑↑↑	↑ ↑	↑ ↑	1 2 6/2	2 4 6	s ² p ⁴ s ² p ³ s' sp ³ s'p'	H ₂ S SO ₂ SO ₃
VII (гало- гены) Cl (z=17) Cl* Cl** Cl***	↑↓ 2 2 2	↑↓ 2 2 2	↑↑↑↑ ↓↓↓↓ 6 6	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	↑↑↑ ↓↓ ↑↑↑ ↓ ↑↑↑ ↑↑↑	↑ ↑	↑ ↑↑	1/2 3/2 5/2 7/2	1 3 5 7	s ² p ⁵ s ² p ⁴ s' s ² p ³ s'p' sp ³ s'(p') ²	HCl HClO ₂ HClO ₃ HClO ₄
VIII (благо- родные) Ar (z=18)	↑↓	↑↓	↑↑↑↑ ↓↓↓↓	↑↓	↑↑↑ ↓↓↓			0	0		

2. Щелочноземельные металлы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). Эти элементы имеют в основном состоянии спин $S = 0$, поэтому они не должны вступать в химические соединения. Однако сравнительно близко к основному состоянию расположено возбужденное состояние с конфигурацией sp (вместо s^2). В результате суммарный спин оказывается равным 1 и валентность $\nu = 2$.

3. Элементы третьей группы (B, Al, Ga, In и др.) в нормальном состоянии имеют электронную конфигурацию s^2p и спин $S = 1$. Но путем возбуждения электрона из заполненной $2s$ -оболочки получается возбужденное состояние sp^2 со спином $S = 3/2$, которое расположено близко к нормальному. Поэтому элементы этой группы могут иметь валентность 1 и 3. При этом первые элементы третьей группы (B, Al) являются трехвалентными. С ростом атомного номера появляется склонность к валентности $\nu = 1$. Таким образом, один и тот же атом может иметь разную валентность в зависимости от состояния, в котором он находится.

4. Элементы четвертой группы (C, Si, Ge Sn и т.д.) в основном состоянии имеют электронную конфигурацию s^2p^2 и спин $S = 1$, что соответствует валентности $\nu = 2$. Возбужденное состояние, расположенное близко к основному, имеет конфигурацию sp^3 и спин $S = 2$, что соответствует валентности $\nu = 4$. Например, атом углерода имеет в основном состоянии электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, при этом два неспаренных $2p$ -электрона обуславливают спин $S = 1$ и валентность $\nu = 2$. Возбужденное состояние с конфигурацией $1s^2 2s^1 2p^3$ (где имеются 4 неспаренных внешних электрона) соответствует спину $S = 2$ и валентности $\nu = 4$.

5. В атомах элементов пятой группы (N, P, As, Sb и т.д.) основное состояние соответствует конфигурации s^2p^3 , что приводит к значениям $S = 3/2$, $\nu = 3$. Возбужденное состояние с бóльшим спином может получиться при переходе одного из электронов в оболочку со следующим значением главного квантового числа. При этом возникает конфигурация sp^2s' , где штрих обозначает s – состояние электрона с главным квантовым числом, на единицу бóльшим, чем в состоянии s . В результате пять внешних электронов оказываются с нескомпенсированными спинами, что обеспечивает валентность $\nu = 5$. Например, азот в соединении NH_3 (аммиак) имеет валентность, равную трем, а в соединении HNO_3 (азотная кислота) $\nu = 5$.

6. Основное состояние атомов элементов VI группы (O, S, Se, Te и т.д.) соответствует электронной конфигурации s^2p^4 , так что спин $S = 1$ и валентность $\nu = 2$. Однако возможны два возбужденных состояния. Возбуждение одного из р-электронов приводит к появлению состояния s^2p^3s' со спином $S = 2$ и валентностью $\nu = 4$. Возбуждение еще одного s-электрона приводит к появлению состояния $sp^3s'p'$ со спином $S = 3$ и валентностью $\nu = 6$. Например, сера в соединении H_2S (сероводород) проявляет валентность, равную двум, в соединении SO_2 (оксид серы) $\nu = 4$, а в соединении SO_3 (высший оксид серы) сера шестивалентна.

7. Элементы VII группы (галогены) в основном состоянии имеют конфигурацию s^2p^5 , что соответствует спину $S = 1/2$ и валентности $\nu = 1$. Однако атомы этой группы могут вступать в устойчивые соединения в возбужденных состояниях с конфигурациями s^2p^4s' , $s^2p^3s'p'$, $sp^3s'p'^2$ со спинами $S = 3/2, 5/2, 7/2$ и валентностями 3, 5, 7. При этом первый элемент этой группы – фтор имеет всегда валентность, равную 1, а следующие элементы проявляют также и высшие валентности. Например, хлор в соляной кислоте HCl одновалентен, в $HClO_2$ (хлористая кислота) – трехвалентен, в $HClO_3$ (хлорноватая кислота) – пятивалентен, а в хлорной кислоте $HClO_4$ проявляет валентность, равную 7.

8. Атомы благородных (или инертных) газов имеют в основном состоянии полностью заполненные оболочки, поэтому суммарный спин атома оказывается равным нулю, валентность также равна нулю, а энергии возбуждения этих атомов велики. Отсюда становится понятным, почему атомы элементов VIII группы таблицы Менделеева химически инертны.

В последней колонке таблицы 18 приведены некоторые примеры соединений для элементов с переменной валентностью.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Операторы момента импульса в сферической системе координат

1. Оператор проекции момента импульса на ось Z (\hat{K}_z)

Согласно (13.1), рис. 1,

$$\begin{aligned}x &= \rho \cos \varphi = r \sin \theta \cos \varphi, \\y &= \rho \sin \varphi = r \sin \theta \sin \varphi, \\z &= r \cos \theta.\end{aligned}\tag{I.1}$$

Вычислим производную от $\Psi(x, y, z)$ по углу φ :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \Psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \Psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} = -\rho \sin \varphi \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \rho \cos \varphi \frac{\partial \Psi}{\partial y},$$

или

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = -y \frac{\partial \Psi}{\partial x} + x \frac{\partial \Psi}{\partial y}.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}.\tag{I.2}$$

Умножив обе части последнего равенства на $(-i\hbar)$, получим

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).\tag{I.3}$$

Сравнивая (I.2) с формулой оператора \hat{K}_z в декартовой системе координат

$$\hat{K}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right),\tag{I.4}$$

приходим к следующему выражению для оператора \hat{K}_z в сферических координатах:

$$\boxed{\hat{K}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}}.\tag{I.5}$$

Эта формула совпадает с выражением (6.13), введенным в лекции 6.

2. Оператор проекции момента импульса на ось X (\hat{K}_x)

Как известно, оператор \hat{K}_x в декартовой системе определяется выражением:

$$\hat{K}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (I.6)$$

Найдем производную:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial \Psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{\partial \Psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \theta} = z \cos \varphi \frac{\partial \Psi}{\partial x} + z \sin \varphi \frac{\partial \Psi}{\partial y} - r \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial z}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = z \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + z \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} - \rho \frac{\partial}{\partial z}. \quad (I.7)$$

Умножим (I.2) на A , а (I.7) на B , где A и B – пока неопределенные коэффициенты, затем сложим получившиеся выражения:

$$A \frac{\partial}{\partial \varphi} + B \frac{\partial}{\partial \theta} = A \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + B \left(z \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + z \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} - \rho \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (I.8)$$

Приравняем правую часть данной формулы к выражению в скобках из (I.6), и выясним, при каких значениях коэффициентов A и B это возможно:

$$(-Ay + Bz \cos \varphi) \frac{\partial}{\partial x} + (Ax + Bz \sin \varphi) \frac{\partial}{\partial y} - B\rho \frac{\partial}{\partial z} = z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z}. \quad (I.9)$$

Равенство (I.9) будет выполняться, если

- 1) $-Ay + Bz \cos \varphi = 0$,
- 2) $Ax + Bz \sin \varphi = z$,
- 3) $B\rho = y$.

Из условия 3) следует, что

$$B = \sin \varphi. \quad (I.10)$$

Подставляя это выражение в условие 1), находим, что

$$A = \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta. \quad (I.11)$$

Согласно (I.8) и (I.9)

$$A \frac{\partial}{\partial \varphi} + B \frac{\partial}{\partial \theta} = z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z}.$$

Подставляя сюда выражения (I.10) и (I.11) для коэффициентов A и B , получаем, что

$$\cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} = z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z}.$$

Умножив обе части этого выражения на $i\hbar$, замечаем, что правая часть совпадает с оператором \widehat{K}_x (I.6). Поэтому оператор проекции момента импульса на ось X в сферической системе координат запишется в следующем виде:

$$\boxed{\widehat{K}_x = i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\varphi \operatorname{ctg}\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)}. \quad (\text{I.12})$$

3. Оператор проекции момента импульса на ось Y (\widehat{K}_y)

В декартовой системе координат оператор \widehat{K}_y имеет вид

$$\widehat{K}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (\text{I.13})$$

Чтобы получить этот оператор в сферических координатах, нам снова понадобятся выражения (I.2) и (I.7):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\varphi} &= x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}, \\ \frac{\partial}{\partial\theta} &= z \cos\varphi \frac{\partial}{\partial x} + z \sin\varphi \frac{\partial}{\partial y} - \rho \frac{\partial}{\partial z}. \end{aligned}$$

Умножим первое из них на неопределенный множитель A_1 , а второе – на другой неопределенный множитель B_1 . Затем сложим получившиеся выражения и приравняем к скобке, входящей в состав оператора \widehat{K}_y . В результате получим по аналогии с (I.9):

$$\begin{aligned} A_1 \frac{\partial}{\partial\varphi} + B_1 \frac{\partial}{\partial\theta} &= (-A_1 y + B_1 z \cos\varphi) \frac{\partial}{\partial x} + (A_1 x + B_1 z \sin\varphi) \frac{\partial}{\partial y} - B_1 \rho \frac{\partial}{\partial z} = \\ &= \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

Это равенство выполняется, если коэффициенты A_1 и B_1 удовлетворяют следующим условиям:

- 1) $-A_1 y + B_1 z \cos\varphi = -z$,
- 2) $A_1 x + B_1 z \sin\varphi = 0$,
- 3) $B_1 \rho = -x$.

Из условия 3) сразу следует, что

$$B_1 = -\cos\varphi. \quad (\text{I.15})$$

Подставляя это выражение в условие 2), находим, что

$$A_1 = \sin\varphi \operatorname{ctg} \theta. \quad (\text{I.16})$$

Из (I.14) – (I.16) получаем:

$$\sin\varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial\varphi} - \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} = x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x}.$$

Умножим обе части этого равенства на $i\hbar$:

$$i\hbar \left(\sin\varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial\varphi} - \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} \right) = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (\text{I.17})$$

Правая часть (I.17) совпадает с выражением (I.13) для \hat{K}_y .

Таким образом, в сферической системе координат

$$\boxed{\hat{K}_y = -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)}. \quad (\text{I.18})$$

4. Оператор повышения проекции момента импульса (\hat{K}^+)

Оператор повышения проекции момента импульса определяется следующим выражением:

$$\hat{K}^+ = \hat{K}_x + i\hat{K}_y. \quad (\text{I.19})$$

Вычислим коммутатор

$$\hat{K}_z \hat{K}^+ - \hat{K}^+ \hat{K}_z = \hat{K}_z (\hat{K}_x + i\hat{K}_y) - (\hat{K}_x + i\hat{K}_y) \hat{K}_z.$$

Учитывая перестановочное соотношение для операторов \hat{K}_z и \hat{K}_x

$$\hat{K}_z \hat{K}_x - \hat{K}_x \hat{K}_z = i\hbar \hat{K}_y, \quad (\text{I.20})$$

получаем

$$\hat{K}_z \hat{K}^+ - \hat{K}^+ \hat{K}_z = \hbar (\hat{K}_x + i\hat{K}_y) = \hbar \hat{K}^+. \quad (\text{I.21})$$

Подействуем этим оператором на кет-вектор $|\Psi_m\rangle$:

$$\hat{K}_z \hat{K}^+ |\Psi_m\rangle - \hat{K}^+ \hat{K}_z |\Psi_m\rangle = \hbar \hat{K}^+ |\Psi_m\rangle.$$

Учитывая, что $|\Psi_m\rangle$ является собственной функцией оператора \hat{K}_z (см. лекцию 13)

$$\hat{K}_z |\Psi_m\rangle = m\hbar |\Psi_m\rangle,$$

получаем

$$\hat{K}_z \hat{K}^+ |\Psi_m\rangle - m\hbar \hat{K}^+ |\Psi_m\rangle = \hbar \hat{K}^+ |\Psi_m\rangle.$$

Это выражение можно переписать следующим образом:

$$\hat{K}_z \hat{K}^+ |\Psi_m\rangle = (m\hbar + \hbar) \hat{K}^+ |\Psi_m\rangle = (m + 1)\hbar \hat{K}^+ |\Psi_m\rangle. \quad (I.22)$$

Оператор \hat{K}_z не меняет проекцию момента импульса, поэтому увеличение собственного значения на \hbar в (I.22) обусловлено действием оператора \hat{K}^+ . При действии этого оператора на состояние $|\Psi_m\rangle$ происходит увеличение магнитного квантового числа m на 1 и проекции момента импульса на \hbar . Этим оправдывается название оператора \hat{K}^+ : этот оператор является оператором повышения проекции момента импульса K_z .

Учитывая выражения для \hat{K}_x и \hat{K}_y (I.12) и (I.18), нетрудно установить формулу для оператора \hat{K}^+ в сферической системе координат. Действительно, согласно (I.19) имеем

$$\hat{K}^+ = \hat{K}_x + i\hat{K}_y = \hbar \left[(\cos \varphi + i \sin \varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} + i(\cos \varphi + i \sin \varphi) \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right].$$

Используя формулу Эйлера

$$\cos \varphi + i \sin \varphi = e^{i\varphi},$$

окончательно получаем

$$\boxed{\hat{K}^+ = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)}. \quad (I.23)$$

5. Оператор понижения проекции момента импульса (\hat{K}^-)

Оператор понижения проекции момента импульса определяется следующим выражением:

$$\hat{K}^- = \hat{K}_x - i\hat{K}_y. \quad (I.24)$$

По аналогии с (I.21) будем иметь следующее перестановочное соотношение:

$$\hat{K}_z \hat{K}^- - \hat{K}^- \hat{K}_z = -\hbar \hat{K}^-. \quad (I.25)$$

Поэтому

$$\hat{K}_z \hat{K}^- |\Psi_m\rangle = (m\hbar - \hbar) \hat{K}^- |\Psi_m\rangle = (m - 1)\hbar \hat{K}^- |\Psi_m\rangle. \quad (I.26)$$

Оператор \hat{K}_z не может изменить проекцию момента импульса, поэтому уменьшение собственного значения на постоянную Планка \hbar в (I.26) может происходить

только при действии на волновую функцию $|\Psi_m\rangle$ оператора \hat{K}^- . Следовательно, оператор \hat{K}^- является оператором понижения проекции момента импульса K_z .

Установим его вид в сферической системе координат. Подставляя в (I. 24) выражения для операторов \hat{K}_x и \hat{K}_y в сферических координатах, получаем

$$\hat{K}^- = \hat{K}_x - i\hat{K}_y = \hbar \left[-(\cos \varphi - i \sin \varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} + i(\cos \varphi - i \sin \varphi) \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right].$$

Или окончательно

$$\boxed{\hat{K}^- = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)}. \quad (I. 26)$$

6. Оператор квадрата момента импульса (\hat{K}^2)

Чтобы получить выражение для оператора \hat{K}^2 в сферических координатах, можно воспользоваться тождеством

$$\hat{K}^2 = \hat{K}^- \hat{K}^+ + \hbar \hat{K}_z + \hat{K}_z^2. \quad (I. 27)$$

С учетом (I. 26) и (I.23) имеем

$$\hat{K}^- \hat{K}^+ = \hbar^2 \left(-\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{\partial}{\partial \varphi} - \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (I. 28)$$

Подставляя (I. 28) и (I. 5) в тождество (V. 27), получаем

$$\hat{K}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].$$

Это выражение можно переписать в следующем виде:

$$\boxed{\hat{K}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]}. \quad (I. 29)$$

Оператор \hat{K}^2 можно выразить через оператор Лежандра

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (I. 30)$$

Таким образом, будем иметь следующее выражение

$$\hat{K}^2 = -\hbar^2 \hat{\Lambda}. \quad (I. 31)$$

Решение присоединенного дифференциального уравнения Лежандра

В лекции № 13 в результате разделения переменных в уравнении Шрёдингера получено уравнение (III):

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial N}{\partial\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) N = 0.$$

Путем замены переменной $x = \cos\theta$ из него, по аналогии с (13.40), получается присоединенное дифференциальное уравнение Лежандра [12]

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dN}{dx} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) N = 0. \quad (\text{II.1})$$

Это уравнение имеет особые точки $x = \pm 1$, в которых возникает расходимость члена $m^2/(1-x^2)$:

$$\frac{m^2}{1-x^2} \rightarrow \infty \text{ при } x \rightarrow \pm 1.$$

Чтобы исключить эту расходимость, будем искать решение уравнения (II.1) в виде:

$$N = (1-x^2)^{\frac{s}{2}} \cdot u, \quad (\text{II.2})$$

где u – пока неизвестная функция.

Подставляя (II.2) в (II.1) и сокращая каждый член получившегося равенства на $(1-x^2)^{\frac{s}{2}}$, получим следующее уравнение:

$$(1-x^2)u'' - 2x(s+1)u' + \left(\lambda - s - s^2 + \frac{s^2 - m^2}{1-x^2} \right) u = 0. \quad (\text{II.3})$$

Теперь можно исключить особые точки в последнем члене, полагая

$$s^2 = m^2, \text{ т. е. } s = \pm m.$$

Поскольку уравнение (II.1) зависит лишь от m^2 , его решения должны быть связаны соотношением

$$N(m) = \text{const} \cdot N(-m).$$

Поэтому найдем решение при $s = |m|$. Очевидно, для случая $s = -|m|$ решение будет тем же.

Таким образом, уравнение (II.3) принимает вид:

$$(1 - x^2)u'' - 2x(|m| + 1)u' + [\lambda - |m|(|m| + 1)]u = 0. \quad (\text{II. 4})$$

Решение данного уравнения представим в виде полинома конечной степени (для выполнения требования конечности волновой функции):

$$u = \sum_{k=0}^{k_{max}} a_k x^k. \quad (\text{II. 5})$$

После подстановки (II.5) в (II.4) получаем:

$$\sum_{k=0}^{k_{max}} k(k-1)a_k x^{k-2} + \sum_{k=0}^{k_{max}} [\lambda - (k+|m|)(k+|m|+1)]a_k x^k = 0.$$

Учитывая независимость сумм, осуществим в первой сумме переход $k \rightarrow k + 2$. В результате получим уравнение

$$\sum_{k=0}^{k_{max}} \{(k+2)(k+1)a_{k+2} + [\lambda - (k+|m|)(k+|m|+1)]a_k\}x^k = 0,$$

из которого вытекает рекуррентное соотношение

$$a_{k+2} = \frac{(k+|m|)(k+|m|+1) - \lambda}{(k+1)(k+2)} a_k, \quad (\text{II. 6})$$

связывающее между собой коэффициенты ряда (II.5). Из этого соотношения видно, что функция u будет либо четной, либо нечетной, в зависимости от четности основного члена.

Наложим требование ограниченности ряда (II.5) некоторой максимальной степенью $k_{max} = q$. Тогда $a_q \neq 0$, $a_{q+2} = 0$. При этом из (II.6) следует, что

$$\lambda = (q+|m|)(q+|m|+1), \quad (\text{II. 7})$$

где

$$q = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (\text{II. 8})$$

Введем обозначение:

$$q + |m| = \ell. \quad (\text{II. 9})$$

Поскольку $|m| = 0, 1, 2, 3 \dots$, с учетом (II.8) находим, что число ℓ может принимать только целые положительные значения, включая нуль:

$$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{II. 10})$$

Из (II.7) - (II.10) следует, что

$$\boxed{\lambda = \ell(\ell + 1)}. \quad (\text{II. 11})$$

Данное выражение совпадает с формулой (13.37), полученной в лекции 13.

Как показано в Приложении I, оператор квадрата момента импульса \hat{K}^2 в сферической системе координат имеет вид

$$\hat{K}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right].$$

Из сравнения с уравнением II (лекция № 13)

$$\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] Y = -\lambda Y$$

следует, что

$$\hat{K}^2 Y = \lambda \hbar^2 Y. \quad (\text{II. 12})$$

Величина $\lambda \hbar^2$ является собственным значением оператора \hat{K}^2 . С учетом (II.11) находим, что

$$K^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1), \quad (\text{II. 13})$$

где ℓ – орбитальное квантовое число. Этот результат совпадает с формулой (13.36), полученной в лекции 13.

Для нахождения функции N , являющейся решением уравнения (II.1), введем новую функцию

$$v = (x^2 - 1)^\ell. \quad (\text{II. 14})$$

Взяв первую производную, получим следующее уравнение:

$$(1 - x^2)v' + 2\ell xv = 0. \quad (\text{II. 15})$$

Дифференцируя его $(\ell + |m| + 1)$ раз по правилу Лейбница, получаем уравнение

$$(1 - x^2)v^{(\ell+|m|+2)} - 2(|m| + 1)xv^{(\ell+|m|+1)} + [\lambda - |m|(|m| + 1)]v^{(\ell+|m|)} = 0. \quad (\text{II. 16})$$

Полагая

$$v^{(\ell+|m|)} = \frac{d^{(\ell+|m|)}}{dx^{(\ell+|m|)}} (x^2 - 1)^\ell = u_1, \quad (\text{II. 17})$$

получаем для функции u_1 уравнение

$$(1 - x^2)u_1'' - 2(|m| + 1)xu_1' + [\lambda - |m|(|m| + 1)]u_1 = 0, \quad (\text{II. 18})$$

совпадающее с уравнением (II.4) для функции u (II.5). Поэтому

$$u = \text{const} \cdot u_1. \quad (\text{II. 19})$$

Постоянную в (II.19) можно положить равной $\frac{1}{2^\ell \ell!}$, исходя из того, что при $m = 0$ функция u совпадает с полиномом Лежандра (13.44)

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell.$$

Таким образом,

$$u = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^{(\ell+|m|)}}{dx^{(\ell+|m|)}} (x^2 - 1)^\ell \cdot u_1. \quad (\text{II. 20})$$

Подставляя это выражение в (II.2) и вводя нормировочный множитель, приходим к функции

$$\boxed{N(\theta) = C_{\ell,m} P_\ell^m(\cos\theta)},$$

совпадающей с (13.48). Здесь $P_\ell^m(\cos\theta) = P_\ell^m(x)$ есть присоединенный полином Лежандра, определяемый выражением (13.46)

$$P_\ell^m(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{\ell+|m|}}{dx^{\ell+|m|}} (x^2 - 1)^\ell.$$

Тогда окончательный вид собственных функций оператора \hat{K}^2 будет следующий:

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = C_{\ell,m} P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\varphi}. \quad (\text{II. 21})$$

Нормировочный множитель $C_{\ell,m}$ определен в (13.48).

Естественная ширина энергетического уровня

Опыт показывает, что линии в спектрах испускания атомов являются не строго монохроматическими, а уширенными. Контур спектральной линии имеет вид резонансной кривой (рис. 52). Если $\mathcal{P}_{k_0} \neq 0$, то уровень E_k будет опустошаться с течением времени, то есть время жизни частиц на этом уровне будет конечным (рис. 53).

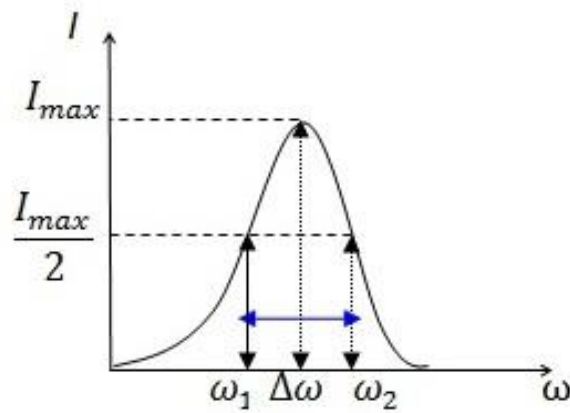


Рис. 52. Зависимость интенсивности спектральной линии от частоты

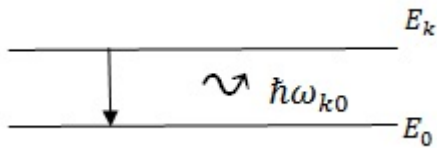


Рис. 53. Квантовый переход $E_k \rightarrow E_0$

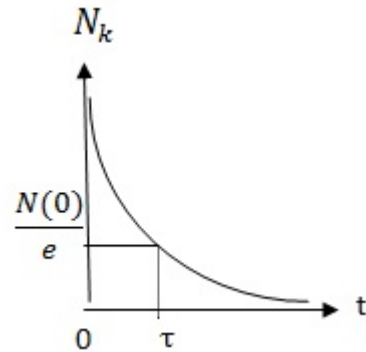


Рис. 54. Изменение населенности уровня E_k

Изменение числа частиц на верхнем энергетическом уровне за счёт спонтанных квантовых переходов за время dt определяется выражением

$$dN_k = -N_k A_{k0} dt. \quad (\text{III.1})$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим

$$\int_0^t \frac{dN_k}{N_k} = -A_{k0} t; \quad \ln \frac{N_k(t)}{N_k(0)} = -A_{k0} t,$$

$$N_k(t) = N_k(0) e^{-A_{k0} t}. \quad (\text{III. 2})$$

Из формулы (III. 2) видно, что будет наблюдаться релаксационный процесс, аналогичный радиоактивному распаду (рис. 54), при этом

$$A_{k0} = \frac{1}{\tau_k}, \quad \tau_k - \text{время жизни уровня } E_k.$$

Согласно (17.5) (нестационарная теория возмущений)

$$i\hbar \frac{\partial C_m}{\partial t} = \sum_k C_k W_{mk} e^{i\omega_{mk} t}.$$

Положим: $\Psi_m = \Psi_0$ (основное состояние).

Для данного состояния k получим:

$$i\hbar \frac{\partial C_0}{\partial t} = C_k W_{0k} e^{i\omega_{0k} t}, \quad (\text{III. 3})$$

где $\widehat{W} = \widehat{W}_0 e^{i\omega t}$ (процесс излучения, то есть второй член формулы (17.12), соответствующий случаю б)). Учитывая, что с течением времени происходит опустошение уровня E_k , имеем

$$C_k(t) = e^{-\frac{t}{2\tau_k}}, \quad (\text{III.4})$$

при этом вероятность нахождения частиц в состоянии Ψ_k имеет вид

$$|C_k|^2 = e^{-\frac{t}{\tau_k}}, \quad (\text{III.5})$$

что согласуется с (III. 2).

Вероятность спонтанного квантового перехода в основное состояние можно определить из следующего уравнения:

$$i\hbar \frac{\partial C_0}{\partial t} = W_{0,0k} e^{-\frac{t}{2\tau_k}} e^{i(\omega - \omega_{k0})t}, \quad (\text{III.6})$$

здесь учтено, что $\omega_{0k} = -\omega_{k0}$. Интегрируя это уравнение, получим

$$C_0(t) = \frac{W_{0,0k}}{i\hbar} \int_0^t e^{[i(\omega - \omega_{k0}) - \frac{1}{2\tau_k}]t} dt;$$

$$C_0(t) = \frac{W_{0,0k}}{i\hbar} \frac{e^{[i(\omega - \omega_{k0}) - \frac{1}{2\tau_k}]t} - 1}{[i(\omega - \omega_{k0}) - \frac{1}{2\tau_k}]}. \quad (\text{III. 7})$$

При достаточно больших временах ($t \rightarrow \infty$) коэффициент $C(\infty)$ имеет вид

$$C_0(\infty) = \frac{W_{0,0k}}{i\hbar} \frac{(-1)}{i(\omega - \omega_{k0}) - \frac{1}{2\tau_k}}.$$

При этом вероятность спонтанного квантового перехода в состояние Ψ_0 определяется выражением

$$\mathcal{P}_{k0} = |C_0(\infty)|^2.$$

Следовательно,

$$\mathcal{P}_{k0} = \frac{W_{0,0k}}{\hbar^2} \frac{1}{(\omega - \omega_{k0})^2 + \left(\frac{1}{2\tau_k}\right)^2}. \quad (\text{III. 8})$$

Интенсивность спектральной линии пропорциональна вероятности квантового перехода: $I \sim \mathcal{P}_{k0}$, отсюда понятен ее резонансный вид. Кривая зависимости интенсивности спектральной линии от частоты имеет лоренцеву форму, т.е. её вид согласуется с классической электронной теорией Лоренца.

Определим полуширину спектральной линии. Для этого учтём, что

$$\mathcal{P}_{k0} = \frac{1}{2} \mathcal{P}_{\max},$$

если

$$(\omega - \omega_{k0})^2 = \left(\frac{1}{2\tau_k}\right)^2,$$

при этом знаменатель удвоится и интенсивность будет равна половине максимально возможной. Решая квадратное уравнение, находим, что

$$(\omega - \omega_{k0}) = \pm \frac{1}{2\tau_k}; \quad \omega_1 = \omega_{k0} - \frac{1}{2\tau_k}; \quad \omega_2 = \omega_{k0} + \frac{1}{2\tau_k}.$$

Таким образом, ширина линии связана обратным соотношением с временем жизни возбуждённого уровня:

$$\omega_2 - \omega_1 = \frac{1}{\tau_k} = \Delta\omega.$$

Умножая обе части этого выражения на постоянную Планка \hbar , получим

$$\hbar\Delta\omega = \frac{\hbar}{\tau_k},$$

или

$$\Delta E \tau_k = \hbar, \quad (\text{III. 9})$$

что согласуется с соотношением неопределённостей Гейзенберга для энергии и времени:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar.$$

Таким образом, уширение спектральных линий связано с конечным временем жизни атома в возбуждённом состоянии (рис. 55).

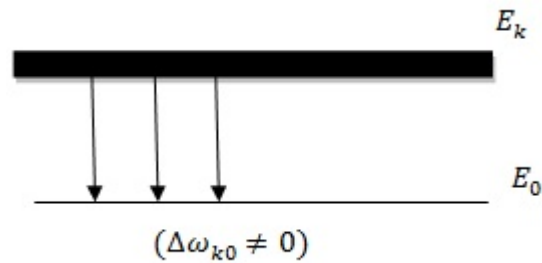


Рис. 55. Естественная ширина энергетического уровня

Основы квантовой теории рассеяния

IV.1. Приближение Борна в теории упругих столкновений

В классической механике столкновения двух частиц полностью определяются их скоростями и прицельным расстоянием.

В квантовой механике задача состоит в вычислении вероятности рассеяния частиц на тот или иной угол, так как при движении с определенными скоростями понятие траектории теряет смысл.

Согласно (17.19) вероятность квантового перехода в единицу времени в первом приближении теории возмущений определяется выражением

$$\mathcal{P}_{mn}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{mn}|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega).$$

Здесь

$$\begin{aligned} \widehat{W} &= f(t), \omega = 0; \\ \Psi_m &= \Psi_p; \Psi_n = \Psi_{p'}. \end{aligned}$$

Волновые функции соответствуют состояниям с импульсами \vec{p} и \vec{p}' .

1. Вычислим вероятность рассеяния в элементе объема $dV_{p'}$, учитывая его вид в сферической системе координат в импульсном пространстве:

$$\begin{aligned} dV_{p'} &= (p')^2 dp' \sin\theta d\theta d\varphi, \\ dF_{pp'} &= \mathcal{P}_{pp'}^{(1)} dV_{p'} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{pp'}|^2 \delta(E_{p'} - E_p) dV_{p'}, \end{aligned} \quad (IV.1)$$

где

$$E_{p'} = \frac{(p')^2}{2m}, \quad dE_{p'} = \frac{p' dp'}{m}; \quad p' dp' = m dE_{p'}.$$

Поэтому

$$dF_{pp'} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{pp'}|^2 \delta(E_{p'} - E_p) p' m dE_{p'} d\Omega. \quad (IV.2)$$

2. Определим вероятность рассеяния в элементе телесного угла $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$:

$$dQ_{pp'} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{pp'}|^2 m \int p' \delta(E_{p'} - E_p) dE_{p'} d\Omega. \quad (IV.3)$$

Используя свойство δ -функции Дирака

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - a) dx = f(a),$$

получим

$$\int p' \delta(E_{p'} - E_p) dE_{p'} d\Omega = p.$$

Тогда искомая вероятность будет иметь вид

$$dQ_{pp'} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{pp'}|^2 mp d\Omega. \quad (IV.4)$$

3) Введем дифференциальное эффективное сечение рассеяния

$$d\sigma = \frac{dQ_{pp'}}{j_{w,пад}}, \quad (IV.5)$$

представляющее собой отношение числа рассеянных в $d\Omega$ частиц к плотности потока падающих частиц на рассеивающий центр; по размерности эта величина совпадает с площадью, $[d\sigma] = \text{см}^2$.

Учтем выражение для плотности потока вероятности

$$\vec{j}_w = |\Psi|^2 \vec{v} = |A|^2 \frac{\vec{p}}{m}, \quad (IV.6)$$

где амплитуда определяется из условия нормировки в случае непрерывного спектра:

$$A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}. \quad (IV.7)$$

Тогда имеем следующее выражение для вероятности рассеяния из состояния Ψ_p в состояние $\Psi_{p'}$:

$$\begin{aligned} W_{pp'} &= \int_V \Psi_p^* \widehat{W} \Psi_{p'} dV = \\ &= \int_V A^* e^{-\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}} \widehat{W} A e^{\frac{i\vec{p}'\vec{r}}{\hbar}} dV = |A|^2 \int_V \widehat{W} e^{\frac{i(\vec{p}' - \vec{p})\vec{r}}{\hbar}} dV. \end{aligned} \quad (IV.8)$$

Введем обозначение:

$$\vec{q} = \frac{\vec{p}' - \vec{p}}{\hbar}. \quad (\text{IV. 9})$$

Тогда из (IV. 4) – (IV. 9) получим:

$$d\sigma = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int_{\hat{V}} e^{i\vec{q}\vec{r}} \hat{W}dV \right|^2 d\Omega. \quad (\text{IV. 10})$$

Эта формула, описывающая упругое рассеяние частицы силовым центром $W(r)$ в первом приближении теории возмущений, установлена М. Борном в 1926 г. (борновское приближение).

IV. 2. Формула Резерфорда

Рассеяние α -частиц ($+2e$) в кулоновском поле атомного ядра с зарядом $+Ze$ (рис. 117) соответствует потенциальной энергии

$$W = \frac{2Ze^2}{r}, \quad (\text{IV. 11})$$

принимаемой за возмущение.

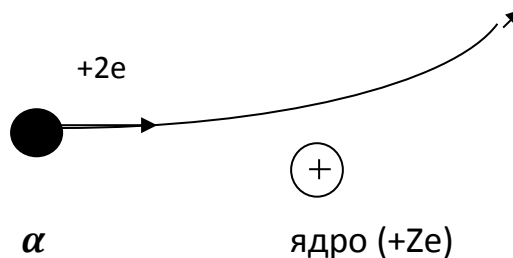


Рис. 56. Рассеяние α -частицы в поле атомного ядра

Воспользуемся формулой Борна (IV.10), в которую необходимо подставить конкретный вид оператора возмущения (IV. 11), соответствующий кулоновскому взаимодействию α -частицы с ядром. Учтем, что

$$\int_V \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{r} dV = \frac{4\pi}{q^2}, \quad (\text{IV.12})$$

$$\hbar^4 q^4 = (\hbar^2 q^2)^2,$$

$$\begin{aligned} \hbar^2 q^2 &= (\vec{p} - \vec{p}')^2 = p^2 - 2(\vec{p} \vec{p}') \cos\theta + (p')^2 = 2p^2 - 2p^2 \cos\theta = \\ &= 2p^2(1 - \cos\theta) = 4p^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}, \end{aligned}$$

так как в случае упругого рассеяния $|\vec{p}| = |\vec{p}'|$.

Таким образом,

$$\boxed{d\sigma = \left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}}. \quad (\text{IV.13})$$

Формула (IV.13) для дифференциального эффективного сечения рассеяния характеризует число рассеянных частиц, попадающих в телесный угол $d\Omega$. Это выражение совпадает с формулой Резерфорда, полученной им еще в 1911 году до установления квантовой механики. Здесь эта формула получена как следствие приближения Борна в теории упругих столкновений.

Квантовый эффект Зенона

В 1957 г. Л.А. Халфин предсказал эффект «замораживания» физических процессов в условиях непрерывных наблюдений за квантовой системой. Суть эффекта состоит в следующем: часто повторяющееся (в пределе – непрерывное) измерение квантовой системы препятствует ее переходу в другое состояние. Например, непрерывное наблюдение за процессом радиоактивного распада делает распад невозможным. Или, если достаточно часто проводить измерения, то вероятность вынужденного перехода системы из начального (нестабильного) состояния в другое состояние будет уменьшаться.

Спустя 20 лет, в 1978 г. этот эффект описали американские физики Б. Мизра и Е. Судершан (фактически переоткрыв его, не зная о работах советского физика) и дали ему название «квантовый парадокс Зенона» (известно более образное название: эффект сторожевой собаки, или эффект незакипающего чайника). Обнаруженный ими эффект они назвали именем древнегреческого мыслителя Зенона Элейского, который сформулировал парадокс стрелы: поскольку летящая стрела в каждый момент времени покоится в определенной точке пространства, то она покоится всё время, т.е. она неподвижна. Однако стрела Зенона всё-таки летит, в то время как радиоактивный распад тормозится под влиянием непрерывного наблюдения и становится невозможным.

Физическая суть квантового эффекта Зенона (КЭЗ) связана с двумя фундаментальными свойствами квантовой теории:

1) редукция волновой функции в процессе измерения. Измерение прерывает непрерывный квантовый процесс, формируя новое начальное состояние физической системы, с которого берет старт новый квантовый процесс, происходящий независимо от предыдущего;

2) неоднородность во времени вероятности квантового перехода в единицу времени: его скорость очень мала на начальной стадии.

Рассмотрим двухуровневый атом в поле резонансного излучения (рис. 57).
Уравнение (17.5)

$$i\hbar \frac{\partial C_m}{\partial t} = \sum_k C_k W_{mk} e^{i\omega_{mk}t},$$

полученное в теории квантовых переходов, в этом случае приводится к системе уравнений:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial C_1}{\partial t} &= C_1 W_{11} + C_2 W_{12} e^{i\omega_{12}t}, \\ i\hbar \frac{\partial C_2}{\partial t} &= C_1 W_{21} e^{i\omega_{21}t} + C_2 W_{22}. \end{aligned} \quad (\text{V.1})$$

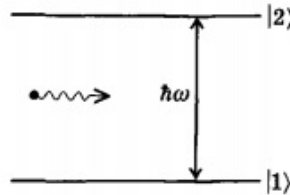


Рис. 57. Двухуровневая система в поле резонансного излучения.

Учтем, что согласно (17.20)

$$\hat{W} = -(\hat{p}\hat{\mathcal{E}}) = -e\mathcal{E}x = -\frac{e\mathcal{E}_0x}{2}(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}),$$

и что наибольший вклад в правые части уравнений (V.1) при условии $\omega \approx \omega_{21}$ дают слагаемые, пропорциональные $\exp(\pm i(\omega_{21} - \omega)t)$, получаем

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial C_1}{\partial t} &= C_2 \frac{p_{12}\mathcal{E}_0}{2} e^{i(\omega - \omega_{21})t}, \\ i\hbar \frac{\partial C_2}{\partial t} &= C_1 \frac{p_{21}\mathcal{E}_0}{2} e^{-i(\omega - \omega_{21})t}. \end{aligned} \quad (\text{V.2})$$

Из первого уравнения (V.2) видно, что скорость изменения $\frac{\partial C_1}{\partial t}$ амплитуды вероятности C_1 реализации состояния $|1\rangle$ пропорциональна амплитуде вероятности C_2 второго состояния. При малых временах, когда амплитуда C_2 ещё мала, скорость изменения $\frac{\partial C_1}{\partial t}$ амплитуды C_1 также будет малой.

Пусть в начальный момент времени $t = 0$ атом находится в состоянии $|1\rangle$. Тогда решение системы (V. 2) запишется в виде

$$\begin{aligned} C_1(t) &= \exp\left(\frac{1}{2}i\Delta\omega t\right) \cos\Omega t - \frac{i\Delta\omega}{2\Omega} \exp\left(-\frac{1}{2}i\Delta\omega t\right) \sin\Omega t, \\ C_2(t) &= -i \frac{p_{21}\varepsilon_0}{2\hbar\Omega} \exp\left(-\frac{1}{2}i\Delta\omega t\right) \sin\Omega t, \end{aligned} \quad (\text{V. 3})$$

где $\Delta\omega = \omega - \omega_{21}$ есть величина отстройки от резонанса,

$$\Omega = \left\{ \left(\frac{\Delta\omega}{2}\right)^2 + \left|\frac{p_{21}\varepsilon_0}{2\hbar}\right|^2 \right\}^{1/2} - \text{обобщенная частота Раби.}$$

Величина $|C_2(t)|^2$ определяет вероятность реализации в момент времени t состояния $|2\rangle$. Эта вероятность определяется выражением

$$\mathcal{P}_2(t) = |C_2(t)|^2 = \frac{1}{4\hbar^2} |p_{21}\varepsilon_0|^2 \frac{1}{2\Omega^2} (1 - \cos 2\Omega t). \quad (\text{V. 4})$$

Видно, что это есть периодическая функция с частотой 2Ω . В частном случае точного резонанса $\Delta\omega = 0$ из (V. 4) получаем:

$$\mathcal{P}_2(t) = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{1}{\hbar} |p_{21}\varepsilon_0| t \right), \quad (\text{V. 5})$$

причем $\mathcal{P}_2(t)_{max} = 1$.

Учитывая, что величина

$$\frac{|p_{21}\varepsilon_0|}{\hbar} = \Omega_0$$

есть частота Раби, описывающая взаимодействие резонансного излучения с дипольным моментом атома, получаем из (V. 5)

$$\mathcal{P}_2(t) = \frac{1}{2} (1 - \cos \Omega_0 t). \quad (\text{V. 6})$$

Таким образом, в случае точного резонанса атом гармонически осциллирует между уровнями с частотой Раби.

А теперь произведем измерение состояния атома. Редукция волновой функции должна изменить эволюцию атома, описываемую выражением (V. 6). Действительно, произведем N измерений через малые промежутки времени $\Delta t = T/N$, где T – общее время наблюдения. Вероятность сохранения атома в основном состоянии $|1\rangle$ определится выражением

$$\mathcal{P}_{1 \rightarrow 1} = (1 - \mathcal{P}_2)^N. \quad (\text{V.7})$$

Это следует понимать так: при каждом измерении атом обнаруживается в состоянии $|1\rangle$ в результате редукции волновой функции в то же самое состояние $|1\rangle$.

При малом интервале Δt вероятность $\mathcal{P}_2(t)$ из (V. 6) становится пропорциональной квадрату этого интервала времени:

$$\mathcal{P}_2(t) \sim \left(\frac{\Omega_0 \Delta t}{2}\right)^2 = \alpha(\Delta t)^2.$$

При этом

$$\mathcal{P}_{1 \rightarrow 1} = [1 - \alpha(\Delta t)^2]^N = \left[1 - \alpha \left(\frac{T}{N}\right)^2\right]^N \rightarrow 1 \quad (\text{V.8})$$

при $\Delta t \rightarrow 0$ и $N \rightarrow \infty$. Таким образом, непрерывные измерения прекращают эволюцию, т.е. никакой квантовой динамики происходить не будет.

Для экспериментальной проверки КЭЗ удобно использовать трехуровневую схему (рис. 58). Третий уровень добавляется для осуществления измерений переходов между уровнями $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Переходы с уровня $|3\rangle$ на уровень $|2\rangle$ и обратно запрещены, а возможен только распад на первый уровень $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$.

Эксперимент осуществляется следующим образом. Лазером с частотой фотонов ν_{12} в течение интервала времени T облучают атомы, находившиеся в начальном состоянии $|1\rangle$, переводя их в состояние $|2\rangle$.

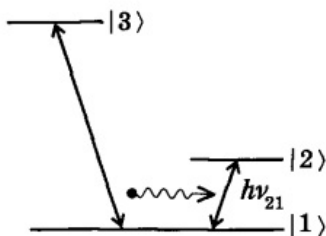


Рис. 58. Трехуровневая схема для экспериментальной проверки парадокса Зенона (V-конфигурация уровней атомов)

Вероятность спонтанного перехода $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ считается малой при наличии высокой интенсивности резонансного импульса на частоте ν_{12} .

Одновременно те же атомы облучают через малые интервалы времени $\Delta t \ll T$ лазером с частотой фотонов ν_{13} . Время жизни уровня $|3\rangle$ очень мало, так что атом, возбужденный из основного состояния $|1\rangle$ на уровень $|3\rangle$, практически сразу возвращается на уровень $|1\rangle$, излучая при этом фотоны с частотой ν_{31} . Измеряя число фотонов с частотой ν_{31} от обратного перехода $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$, измеряют тем самым число атомов в начальном состоянии $|1\rangle$ в моменты времени $t_n = n\Delta t$, $n = 0, 1, 2, \dots$ Обнаруживаемый при этом эффект состоит в том, что чем меньше интервал времени Δt , через который производится измерение числа атомов в состоянии $|1\rangle$, тем с меньшей вероятностью они за время T переходят в возбужденное состояние $|2\rangle$. Т.е. индуцированный переход $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ замедляется.

Возможна и другая схема экспериментальной проверки КЭЗ (рис. 59).

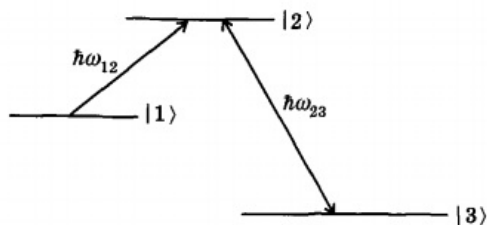


Рис. 59. Трехуровневая Λ – конфигурация

В отсутствие третьего уровня атом в поле резонансного излучения на частоте ω_{12} осциллировал бы между уровнями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ с частотой Раби. Если атом достигает уровня $|2\rangle$, то он быстро переходит на уровень $|3\rangle$, и испускается спонтанный фотон на частоте ω_{23} . Если же фотон не зарегистрирован, то атом все еще находится на уровне $|1\rangle$. Казалось бы, под действием импульса ω_{12} атом должен совершить переход $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ и затем быстро «свалиться» на уровень $|3\rangle$. На самом деле наблюдается другой результат: переход $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ наличием измерительного уровня $|3\rangle$ подавляется и эффективность «замораживания» на начальном уровне $|1\rangle$ возрастает с ростом вероятности перехода $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$. По существу происходит непрерывное пассивное измерение состояния по возможности регистрации фотонов на частоте ω_{23} , что является условием наблюдения КЭЗ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантовая механика относится к числу высших достижений естественных наук. На протяжении 90 – летней истории своего триумфального развития она продемонстрировала исключительную силу человеческого разума, способного, по словам академика Л.Д. Ландау, «понять вещи, которые он уже не в силах вообразить». Весьма абстрактные идеи, лежащие в основе квантовой механики, казавшиеся ранее экзотикой и уделом только узкого круга специалистов, в настоящее время затрагивают практически всех благодаря перспективам развития квантовых технологий. Квантовая информатика, и в первую очередь, квантовые криптографические устройства, квантовая телепортация, квантовый компьютеринг демонстрируют новые возможности использования специфических квантовых ресурсов.

Квантовая механика вызывает одновременно чувства восхищения и таинственности. Отмечая её успехи, необходимо признать, что в ней имеются нерешенные фундаментальные проблемы. Как неоднократно подчеркивал академик В.Л. Гинзбург, интерпретация и понимание квантовой механики является одной из актуальных проблем современной физики.

В 1994–97 гг. под руководством профессора Б.Н. Захарьева в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна Московской области) проводилась летняя школа «Секреты квантовой и математической интуиции». На этой школе было учреждено звание «Почетный распространитель квантовой культуры». Среди участников школы, удостоенных этого звания, был и автор данной книги. Это обстоятельство явилось дополнительным стимулом для подготовки учебного пособия по курсу квантовой механики на основе многолетнего опыта преподавания этого курса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Блохинцев, Д.И. Основы квантовой механики / Д.И. Блохинцев. – М.: Наука, 1983. – 664 с.
2. Байков, Ю.А. Квантовая механика / Ю.А. Байков, В.М Кузнецов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 292 с.
3. Баргатин, И.В. Запутанные квантовые состояния атомных систем / И.В. Баргатин, Б.А. Гришанин, В.Н. Задков // УФН, 2001. – Т. 171. – № 6. – С. 625–647.
4. Белинский, А.В. Квантовые измерения / А.В. Белинский. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 182 с.
5. Борисов, А.В. Основы квантовой механики / А.В. Борисов. – М.: МГУ, 1999. – 88 с.
6. Бройль, Л. Избранные научные труды. Т. 1. Становление квантовой физики. Работы 1921–1934 годов / Луи де Бройль. – М.: Логос, 2010. – 556 с.
7. Ведринский, Р.В. Квантовая механика / Р.В. Ведринский. – Ростов н/Д: Южный федеральный университет, 2009. – 384 с.
8. Волкова, Е.А. Квантовая механика на персональном компьютере / Е.А. Волкова, А.М. Попов, А.Т. Рахимов. – М.: URSS, 1995. – 215 с.
9. Вонсовский, С.В. Метод псевдоспинов и функции распределения квантовой статистики / С.В. Вонсовский, М.С. Свирский // ФММ, 1972. – Т. 33. – Вып. 3. – С. 469–474.
10. Гейзенберг, В. Физика и философия. Часть и целое / В. Гейзенберг. – М.: Наука, Физматлит, 1990. – 400 с.
11. Давыдов, А.С. Квантовая механика / А.С. Давыдов. – СПб.: БХВ-Петербург, 2011. – 704 с.
12. Демидович, Б.П. Математический аппарат квантовой механики / Б.П. Демидович. – СПб.: Лань, 2005. – 200 с.
13. Дирак, П.А.М. Принципы квантовой механики / П.А.М. Дирак. – М.: Наука, 1979. – 482 с.
14. Джеммер, М. Эволюция понятий квантовой механики / М. Джеммер. – М.: Наука, 1985. – 379 с.

15. Килин, С.Я. Квантовая информация / С.Я. Килин // УФН, 1999. – Т. 169. – № 5. – С. 507–526.
16. Коэн-Таннуджи, К. Квантовая механика / пер. с фр. Л.Н. Новикова: в 2 т. / К. Коэн-Таннуджи, Б. Диу, Ф. Лалоз. – Екатеринбург: изд-во Урал. ун-та, 2000. – Т. 1. – 944 с. – Т. 2. – 800 с.
17. Ландау, Л.Д. Курс теоретической физики. Том III. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2016. – 800 с.
18. Ландау, Л.Д. Краткий курс теоретической физики. Том 2. Квантовая механика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1972. – 368 с.
19. Левич, В.Г. Курс теоретической физики. Том II / В.Г. Левич, Ю.А. Вдовин, В.А. Мямлин. – М.: Наука, 1971. – 936 с.
20. Матвеев, А.Н. Атомная физика / А.Н. Матвеев. – М.: Мир и образование, 2007. – 432 с.
21. Мандельштам, Л.И. Лекции по основам квантовой механики (Теория косвенных измерений, 1939 г.) / Л.И. Мандельштам. Полное собрание трудов: в 5 т. – Л.: Изд-во АН СССР, 1947–1955. – Т. 5; под ред. акад. М.А. Леонтовича. – 1950. – 468 с.
22. Менский, Б.М. Сознание и квантовая механика: Жизнь в параллельных мирах (Чудеса сознания – из квантовой реальности) / Б.М. Менский. – Фрязино: Век 2, 2011. – 320 с.
23. Мессиа, А. Квантовая механика: в 2 т. / А. Мессиа. – М.: Наука, Физматлит. – Т. 1. – 1978. – 478 с. – Т. 2. – 1979. – 583 с.
24. Мултановский, В.В. Курс теоретической физики. Квантовая механика / В.В. Мултановский, А.С. Василевский. – М.: Просвещение, 1991. – 320 с.
25. Пайс, А. Научная деятельность и жизнь Альберта Эйнштейна / А. Пайс. – М.: Наука, 1989. – 568 с.
26. Паули, В. Труды по квантовой теории / В. Паули. – М.: Наука, 1975. – Т. 1. – 688 с.
27. Планк, М. Избранные труды / М. Планк. – М.: Наука, 1975. – 788 с.
28. Савельев, И.В. Основы теоретической физики. Т. 2. Квантовая механика / И.В. Савельев. – М.: Наука, 1977. – 352 с.

29. Соколов, А.А. Квантовая механика / А.А. Соколов, И.М. Тернов, В.Ч. Жуковский. – М.: Наука, 1979. – 528 с.
30. Фейнман, Р. Фейнмановские лекции по физике. Т. 8–9. Квантовая механика / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. – М.: Мир, 1978. – 520 с.
31. Фейнман, Р. Квантовая механика и интегралы по траекториям / Р. Фейнман, А. Хибс. – М.: Мир, 1968. – 382 с.
32. Ферми, Э. Квантовая механика (конспект лекций) / Э. Ферми. – М.: Мир, 1965. – 368 с.
33. Фок, В.А. Начала квантовой механики / В.А. Фок. – М.: Наука, 1976. – 376 с.
34. Шпольский, Э.В. Атомная физика: в 2 т. / Э.В. Шпольский. – СПб.: Лань, 2010. – Т. 1. – 560 с. – Т. 2. – 448 с.
35. Шрёдингер, Э. Избранные труды по квантовой механике / Э. Шрёдингер. – М.: Наука, 1976. – 422 с.
36. Эйнштейн, А. Собрание научных трудов: в четырех томах. Т. 3. Работы по кинетической теории, теории излучения и основам квантовой механики 1901–1955 гг. / А. Эйнштейн. – М.: Наука, 1966. – 632 с.
37. Эйнштейн, А. Собрание научных трудов: в четырех томах. Т. 4. Статьи, рецензии, письма. Эволюция физики / А. Эйнштейн. – М.: Наука, 1967. – 600 с.

Учебное издание

Свирская Людмила Моисеевна

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

КУРС ЛЕКЦИЙ

В двух частях

Часть II

ISBN 978–91155–062–2

ISBN 978–91155–063–9

Работа рекомендована РИС университета

Протокол № 15 от 21.12.2017

Редактор Е.М. Сапегина

Технический редактор А.Г. Петрова

Эксперт И.И. Клебанов

Издательство ЮУрГГПУ

454080, Челябинск, пр. Ленина, 69

Подписано в печать 16.01.2018

Формат 84x108/16

Объем 5,9 уч.-изд. л. (19,32 усл. п.л.)

Тираж 100 экз.

Заказ №

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии ЮУрГГПУ

454080, Челябинск, пр. Ленина, 69