

где множитель $\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$ введен для нормировки волновой функции (6.36) на единицу

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \phi_m^*(\varphi) \phi_n(\varphi) = \delta_{mn}. \quad (6.37)$$

2. Спектр значений квадрата момента количества движения

Теперь найдем L^2 — собственные значения оператора \hat{L}^2 .

Прежде всего отметим, что собственные значения L_3 оператора третьей компоненты момента импульса должны быть следующим образом ограничены значениями L^2

$$-L \leq L_3 \leq L. \quad (6.38)$$

Далее вместо операторов \hat{L}_1 и \hat{L}_2 удобно ввести их следующие линейные комбинации

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_1 \pm i\hat{L}_2, \quad (6.39)$$

причем оператор квадрата момента импульса запишется

$$\hat{L}^2 = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+) + \hat{L}_3^2. \quad (6.40)$$

Пользуясь (6.13)-(6.14) легко найти необходимые коммутаторы для новых операторов

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar \hat{L}_3, \quad [\hat{L}_3, \hat{L}_{\pm}] = \pm \hbar \hat{L}_{\pm}. \quad (6.41)$$

Тогда (6.40) можно переписать в виде

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hbar \hat{L}_3 + \hat{L}_3^2. \quad (6.42)$$

Из коммутационных соотношений (6.41) следует, что если \mathcal{Y}_{LL_3} является ортонормированной собственной функцией операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_3 с собственными значениями L^2 и L_3 , то $\hat{L}_{\pm} \mathcal{Y}_{LL_3} = \sqrt{L^2 \mp \hbar L_3 - L_3^2} \mathcal{Y}_{L(L_3 \pm \hbar)}$ (см. *Задачу 6.1*). Далее действуя несколько раз оператором \hat{L}_{\pm} на волновую функцию \mathcal{Y}_{LL_3} мы можем получить волновую функцию с произвольно большим по абсолютной величине L_3 , что, ввиду условия (6.38), невозможно. Значит на каком-то этапе мы получим нулевую волновую функцию. Таким образом следует

положить, что максимально (минимально) возможное значение L_3 будет определяться условием

$$L^2 \mp \hbar L_3 - L_3^2 = 0 \quad (6.43)$$

или используя (6.35)

$$L = \sqrt{L_3^2 \pm \hbar L_3} = \hbar \sqrt{m_{\max.}(m_{\max.} + 1)}. \quad (6.44)$$

Обозначая $l \equiv m_{\max.}$ на основании (6.35) и (6.44) получим квантование для квадрата и третьей проекции момента количества движения

$$\begin{aligned} L^2 &= \hbar^2 l(l+1), \\ L_3 &= \hbar m, \text{ причем } -l \leq m \leq l. \end{aligned} \quad (6.45)$$

где l — целое неотрицательное число, а m — целое число.

Квантовое число l (значение момента количества движения в единицах \hbar) принято называть *орбитальным* квантовым числом. В спектроскопии приняты следующие обозначения для квантовых состояний с определенным орбитальным квантовым числом:

- состояния с $l = 0$ называют *s*-состояниями (от английского слова sharp)
- с $l = 1$ — *p*-состояниями (principal)
- с $l = 2$ — *d*-состояниями (diffuse)
- с $l = 3$ — *f*-состояниями (fundamental)
- и далее в порядке латинского алфавита

По мере введения других квантовых чисел будем усложнять эти обозначения.

Квантовое число m называют *магнитным* квантовым числом. Причина этого названия станет ясна, когда рассмотрим движение квантовой частицы во внешнем магнитном поле.

3. Сферические функции

Итак \mathcal{Y}_{LL_3} , собственные функции операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_3 , можно охарактеризовать целыми числами l и m . Поэтому далее их будем обозначать $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и называются *сферическими функциями*. Они удовлетворяют условию нормировки

$$\int d\Omega Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta_{l'l} \delta_{m'm}, \quad (6.46)$$

где элемент объема определен как

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (6.47)$$

При неотрицательных m сферические функции суть

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (6.48)$$

где $P_l^m(\cos \theta)$ — присоединенные полиномы Лежандра

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{\sin^m \theta}{2^l l!} \frac{d^{m+l}}{(d \cos \theta)^{m+l}} (\cos^2 \theta - 1)^l, \quad (6.49)$$

причем $m = 0, 1, 2, \dots, l$. При отрицательных m сферические функции определяются из условия

$$Y_{l-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \varphi). \quad (6.50)$$

В заключение приведем сферические функции для s , p и d волн

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad (6.51)$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}, \quad (6.52)$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right), \quad Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi},$$

$$Y_{22} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}. \quad (6.53)$$

6.3.2 Квантовая частица в сферически-симметричном поле

С учетом правила квантования момента количества движения (6.45) уравнение Шредингера (6.29) для радиальной волновой функции примет вид

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 R_{El}}{dr^2} + \left(U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} \right) R_{El}(r) = \\ = ER_{El}(r), \text{ где } \Phi_{El}(r) \equiv \frac{1}{r} R_{El}(r). \end{aligned} \quad (6.54)$$

Из условия конечности волновой функции в точке $r = 0$ получаем граничное условие

$$R_{El}(0) = 0. \quad (6.55)$$

Подчеркнем, что левая часть уравнения (6.54) не зависит от m и, значит, энергия не зависит от магнитного квантового числа. Ввиду того, что каждому значению орбитального квантового числа l , соответствует $2l + 1$ различных значения магнитного квантового числа m заключаем, что каждый энергетический уровень E является вырожденным $2l + 1$ раз.

Этот результат очевиден с точки зрения симметрии задачи. Поскольку поле сферически-симметрично, то нет выделенного направления и, значит, энергия не зависит от проекции момента количества движения, т.е. магнитного квантового числа m . Если сферическая симметрия потенциала будет нарушена, то возникнет выделенное направление и энергия частицы начнет зависеть от магнитного квантового числа m . Например это можно сделать поместив частицу во внешнее постоянное магнитное поле.

6.4 Четность

6.4.1 Оператор инверсии пространства и его собственные значения

Рассмотрим вероятность нахождения частицы в точке пространства \vec{x} в момент времени t

$$P(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2 \quad (6.56)$$

в двух системах координат — правой и левой. Известно, что эти системы не могут быть переведены одна в другую посредством вращения координат. Для это необходимо воспользоваться особым преобразованием, которое называется *зеркальным отображением* или *инверсией пространства*

$$\vec{x} = -\vec{x}. \quad (6.57)$$

Будем описывать такое преобразование с помощью оператора инверсии \hat{P} , который определяется согласно

$$\hat{P}\psi(\vec{x}, t) = \psi(-\vec{x}, t). \quad (6.58)$$

Такому преобразованию волновой функции можно придать двоякий физический смысл. С одной стороны, его можно рассматривать как переход к совокупности процессов, которые являются зеркальным отображением данной совокупности процессов. С другой стороны можно рассматривать преобразование (6.58) как переход к описанию данного процесса, но в новой системе координат. В случае первой интерпретации уместно задать вопрос: будет ли совокупность процессов, являющихся зеркальным отражением, такой же как у данной? Если да, то следует положить, что волновая функция обладает следующим свойством

$$|\psi(\vec{x}, t)|^2 = |\psi(-\vec{x}, t)|^2, \quad (6.59)$$

а значит оператор инверсии \hat{P} имеет собственные значения $e^{i\alpha}$

$$\hat{P}\psi(\vec{x}, t) = e^{i\alpha}\psi(\vec{x}, t). \quad (6.60)$$

Согласно определению оператора \hat{P} его квадрат равен единичному оператору, а значит

$$e^{2i\alpha} = 1, \text{ или } e^{i\alpha} = \pm 1. \quad (6.61)$$

Таким образом волновая функция должна быть либо симметрична, либо антисимметрична относительно преобразования зеркального отражения. Это означает, что свойства симметрии квантового состояния относительно зеркальной симметрии выражаются в наличии особого квантового числа, которое называется *четностью*, P , и которое может принимать одно из двух значений $P = +1$ или $P = -1$.

6.4.2 Четность частицы находящейся в сферически-симметричном поле

Примерами четной и нечетной волновых функций относительно инверсии пространства могут служить собственные функции квантовой частицы находящейся в сферически-симметричном поле. Как говорилось выше в этом случае при переходе к сферическим координатам радиальная переменная r и угловые переменные θ и φ разделяются (см. (6.28)). При инверсии пространства эти переменные преобразуются согласно

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta \text{ и } \varphi \rightarrow \varphi + \pi. \quad (6.62)$$

Следовательно радиальная часть волновой функции (6.28) остается неизменной и четность квантового состояния определяется сферической функцией. Последний при четных значениях орбитального квантового числа $l = 2N$ не меняются при операции инверсии (6.58), а при нечетном значении орбитального квантового числа $L = 2N + 1$ они меняют знак. Разберем этот вопрос подробнее.

В связи с тем, что при операции инверсии полярный и азимутальный углы меняются согласно (6.62), то, в соответствии с определением (6.49), присоединенные полиномы Лежандра меняются на

$$P_l^m(\theta) \rightarrow (-1)^{l+m} P_l^m(\theta). \quad (6.63)$$

В свою очередь

$$e^{im\varphi} \rightarrow (-1)^m e^{im\varphi}, \quad (6.64)$$

а значит

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) \rightarrow (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (6.65)$$

Это обстоятельство имеет важное значение для определения четности состояний. Если квантовая система A распадается на две свои подсистемы B и C , причем четности последних известны и равны P_B и P_C , соответственно, то считая, что четность сохраняется, можно написать для четности составной системы A

$$P_A = (-1)^l P_B P_C. \quad (6.66)$$

На основании этой формулы зная орбитальный момент l продуктов распада можно определить четность P_A . В свою очередь орбитальный момент определяется из анализа углового распределения продуктов распада.

6.4.3 Сохраняется ли четность?

Вопрос о том, являются ли зеркально-отраженные процессы такими же как и не отраженные, в конечном счете решает опыт. В случае положительного ответа на этот вопрос можно говорить о сохранении четности. В случае отрицательного — о ее несохранении. При этом опыт показывает, что в процессах, обусловленных сильными и электромагнитными взаимодействиями, четность сохраняется, а в процессах, обусловленных слабыми взаимодействиями (с ними нам еще предстоит познакомиться более подробно в части, относящейся к ядерной физики), четность не сохраняется.

6.5 Задача

Задача 6.1.

Доказать, что если \mathcal{Y}_{LL_3} является ортонормированной собственной функцией операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_3 с собственными значениями L^2 и L_3 , то функция $\hat{L}_{\pm} \mathcal{Y}_{LL_3} = \sqrt{L^2 \mp \hbar L_3 - L_3^2} \mathcal{Y}_{L(L_3 \pm \hbar)}$.

Решение

Сначала покажем, что функция $\hat{L}_\pm \mathcal{Y}_{LL_3}$ является собственной функцией оператора $\hat{\vec{L}}^2$. Действительно, на основании (6.41) получим

$$\hat{\vec{L}}^2 \hat{L}_\pm \mathcal{Y}_{LL_3} = \hat{L}_\pm \hat{\vec{L}}^2 \mathcal{Y}_{LL_3} = L^2 \hat{L}_\pm \mathcal{Y}_{LL_3}, \quad (6.67)$$

где L^2 — собственное значение оператора $\hat{\vec{L}}^2$. Теперь покажем, что она является собственной функцией оператора \hat{L}_3 . Используя (6.41) получим

$$\begin{aligned} \hat{L}_3 \hat{L}_\pm \mathcal{Y}_{LL_3} &= \hat{L}_\pm (\hat{L}_3 \pm \hbar) \mathcal{Y}_{LL_3} = \\ &= (L_3 \pm \hbar) \hat{L}_\pm \mathcal{Y}_{LL_3}. \end{aligned} \quad (6.68)$$

Теперь вычислим нормировку волновой функции $\hat{L}_\pm \mathcal{Y}_{LL_3}$:

$$\begin{aligned} \int d\Omega \mathcal{Y}_{LL_3}^* \hat{L}_\mp \hat{L}_\pm \mathcal{Y}_{LL_3} &= \\ &= \int d\Omega \mathcal{Y}_{LL_3}^* (\hat{\vec{L}}^2 \mp \hbar \hat{L}_3 - \hat{L}_3^2) \mathcal{Y}_{LL_3} = \\ &= \int d\Omega \mathcal{Y}_{LL_3}^* (L^2 \mp \hbar L_3 - L_3^2) \mathcal{Y}_{LL_3} = \\ &= (L^2 \mp \hbar L_3 - L_3^2) \int d\Omega \mathcal{Y}_{LL_3}^* \mathcal{Y}_{LL_3} = \\ &= (L^2 \mp \hbar L_3 - L_3^2). \end{aligned} \quad (6.69)$$

Таким образом получаем требуемое выражение. Отметим, что в общем случае фаза волновой функции не фиксируется, поэтому мы ее всегда можем зафиксировать так, чтобы выполнялось условие

$$\hat{L}_\pm \mathcal{Y}_{LL_3} = \sqrt{L^2 \mp \hbar L_3 - L_3^2} \mathcal{Y}_{L(L_3 \pm \hbar)}. \quad (6.70)$$

Глава 7

Магнитный момент в квантовой механике

7.1 Магнитный момент орбитального “движения” заряженной частицы

Ранее говорилось, что спектр энергий квантовой частицы находящейся во внешнем сферически-симметричном удерживающем потенциале вырожден по магнитному квантовому числу m . Причем это вырождение тесно связано со сферической симметрией потенциала и снимется, если симметрия нарушена. Сейчас это рассмотрим подробно на примере частицы во внешнем постоянном магнитном поле \vec{B} .

Сначала обсудим суть этого явления на уровне классической физики, а затем посмотрим как оно выглядит на квантовом уровне.

7.1.1 Классический случай

Рассмотрим классическое движение частицы массы M по круговой орбите радиуса r с круговой частотой ω . Такая частица имеет энергию

$$E = \frac{M\omega^2 r^2}{2} + U(r), \quad (7.1)$$

где $U(r)$ — ее потенциальная энергия. Кроме того она имеет определенное значение модуля момента количества движения

$$|\vec{L}| = M\omega r. \quad (7.2)$$

Этим двум условиям соответствует бесконечное число траекторий (орбит) частицы, каждая из которых отличается своим направлением вектора \vec{L} .

Если частица имеет заряд Q , то каждую ее орбиту можно рассматривать как рамку с током, величина которого I равна произведению заряда на число его оборотов вокруг центра за единицу времени

$$I = Q \frac{v}{2\pi r}. \quad (7.3)$$

Как известно из курса электричества и магнетизма, в рамке возникает магнитный момент равный

$$\vec{\mu} = \frac{I\vec{\sigma}}{c}, \quad (7.4)$$

где $\vec{\sigma} = \vec{n}\pi r^2$ — направленная поверхность, а \vec{n} — нормаль к плоскости орбиты. Из (7.3) и (7.4) вытекает, что магнитный момент связан с механическим моментом импульса $\vec{L} = \vec{n}Mvr$

$$\vec{\mu} = \frac{Q}{2Mc} \vec{L} = \gamma \vec{L}, \quad (7.5)$$

где γ , отношение магнитного момента частицы к ее механическому моменту, называется *гиромагнитным отношением*.

Помещая частицу во внешнее постоянное магнитное поле \vec{B} , мы тем самым нарушаем симметрию задачи, т.к. поле задает выделенное направление. Далее не теряя общности будем полагать, что поле \vec{B} направлено вдоль оси z .

В результате взаимодействия магнитного момента частицы с магнитным полем энергия частицы изменится на величину

$$\Delta E = -\vec{\mu}\vec{B}. \quad (7.6)$$

При этом модуль механического момента будет оставаться прежним (7.2). Тем не менее направление момента начнет совершать прецессию вокруг вектора \vec{B} с частотой Лармора $\Omega = \frac{QB}{2Mc}$. Поэтому сам

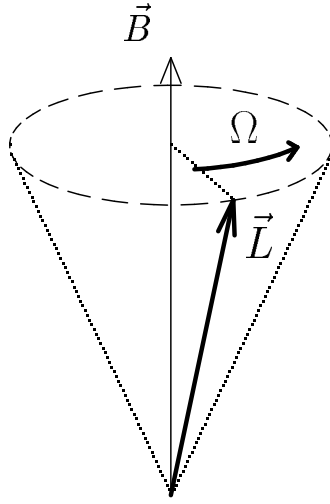


Рис. 7.1: Ларморовская прецессия. Момент количества движения \vec{L} имеет постоянное значение своего модуля и проекции на направление магнитного поля. Однако компоненты, перпендикулярные к \vec{B} , меняются со временем.

момент \vec{L} не будет сохраняющейся величиной. Сохраняться будут только его модуль L и проекция L_z на направление поля \vec{B} (см. Рис. 7.1). Проекции же на оси x и y перпендикулярные к \vec{B} будут постоянно меняться со временем и их средние значения за достаточно большой промежуток времени оказываются равными нулю.

7.1.2 Магнитный момент орбитального “движения” квантовой частицы

Переходя к квантовому случаю следует полагать, что взаимосвязь (7.5) остается и между операторами магнитного момента и орбитального момента

$$\hat{\vec{\mu}} = \frac{Q}{2Mc} \hat{\vec{L}}. \quad (7.7)$$

Соответственно собственные значения проекции магнитного момента на z ось должны быть равны

$$\mu_z = \mu_0 m \equiv \frac{Q\hbar}{2Mc} m, \quad (7.8)$$

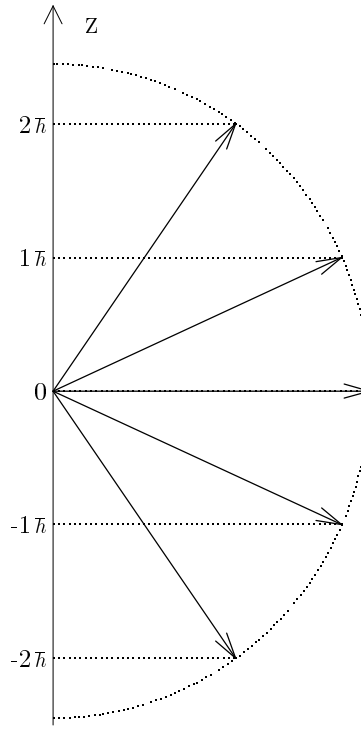


Рис. 7.2: Пространственное квантование момента количества движения в квантовой механике по отношению ко внешнему магнитному полю, направленному вдоль оси z ; $l = 2$. x и y проекции момента не имеют определенного значения.

где m — магнитное квантовое число (отсюда и название), которое теперь принимает квантованные значения. Единственно что поменялось по сравнению с классическим случаем, это то, что теперь моменты, как магнитный, так и механический, могут занимать не произвольное направление относительно направления магнитного поля, а только такие, которым соответствуют целые значения магнитного квантового числа m (Рис. 7.2). Поэтому следует говорить о пространственном квантовании этих моментов, причем число возможных направлений моментов равняется $2l + 1$, т.е. равняется вырожденности (числу вырожденных состояний) соответствующего уровня при включенном магнитном поле.

Отметим, что в квантовом случае моменты не могут быть параллельны полю т.к. всегда абсолютное значение момента количества движения $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ больше максимального значения его проекции $L_z^{\max} = \hbar l$. Только если $L \gg \hbar$ мы асимптотически переходим к классическому случаю и $L_z^{\max} \rightarrow L$.

Если Q и M равны абсолютному значению элементарного заряда электрона q_0 и его массе M_e , то величина

$$\mu_0 = \mu_B = \frac{q_0 \hbar}{2M_e c} \quad (7.9)$$

называется *электронным магнетоном Бора* или просто *магнетоном Бора*. Его численное значение равно

$$\mu_B = 9,274078 \times 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}. \quad (7.10)$$

Электронный магнетон Бора является естественным масштабом в атомной физике. В ядерной физике и физике элементарных частиц аналогичную роль играет *ядерный магнетон Бора* или просто *ядерный магнетон*

$$\mu_N = \frac{q_0 \hbar}{2M_p c}, \quad (7.11)$$

где M_p — масса протона. Численное значение ядерного магнетона почти в 2000 раз меньше, чем электронного, и составляет

$$\mu_N = 5,050824 \times 10^{-27} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}. \quad (7.12)$$

7.1.3 Квантование энергии частицы во внешнем магнитном поле

Теперь рассмотрим что произойдет, если поместить квантовую частицу во внешнее постоянное магнитное поле напряженности \vec{B} . Как и в классическом случае направление последнего будем выбирать вдоль оси z . В результате к потенциалу $U(r)$ добавится слагаемое

$$U_{\text{Внеш.}} = -\hat{\vec{\mu}} \vec{B} = -\hat{\mu}_z B, \quad (7.13)$$

где $\hat{\vec{\mu}}$ — оператор магнитного момента, а оператор Гамильтона примет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mu}_z B, \quad (7.14)$$

где \hat{H}_0 — оператор Гамильтона для случая выключенного магнитного поля. Добавка $-\hat{\mu}_z B$ нарушит сферическую симметрию гамильтониана. Следовательно собственные значения оператора Гамильтона

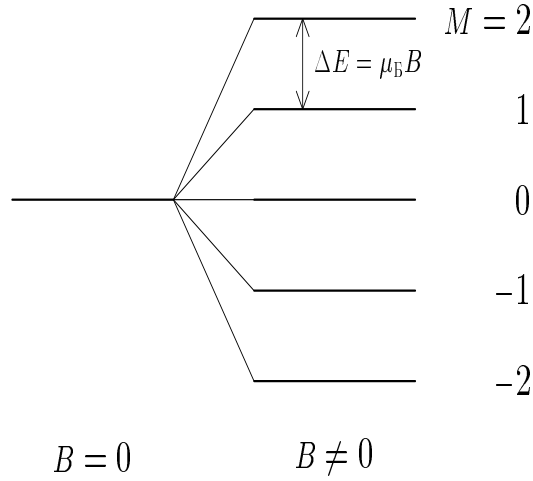


Рис. 7.3: Нормальное расщепление Зеемана для энергетического уровня с орбитальным моментом $l = 2$. Под действием внешнего магнитного поля \vec{B} $2l + 1$ вырожденный по магнитному квантовому числу уровень расщепляется на $2l + 1$ эквидистантных уровней.

(7.14) станут зависеть от магнитного квантового числа m и $2l + 1$ вырожденный энергетический уровень E_l распадется на $2l + 1$ отдельных невырожденных уровня

$$E_{lm} = E_l + \Delta E_m, \text{ где } \Delta E_m = \mu_B B m, \quad m = -l, -l + 1, \dots, l. \quad (7.15)$$

Подчеркнем, что величина расщепления ΔE_m оказалась независимой от орбитального квантового числа: расстояние между уровнями одинаково и равно $\mu_B B$ (Рис. 7.3). Этот эффект называют *нормальным расщеплением Зеемана* энергетического уровня. С ним, как увидим далее, связано расщепление спектров, которое было открыто в 1896 г. голландским ученым П. Зееманом при исследовании свечения паров натрия в магнитном поле.

Расщепление Зеемана учит важности симметрий в физике: наличие симметрии приводит к вырождению уровней, а ее нарушение — к снятию вырождения.

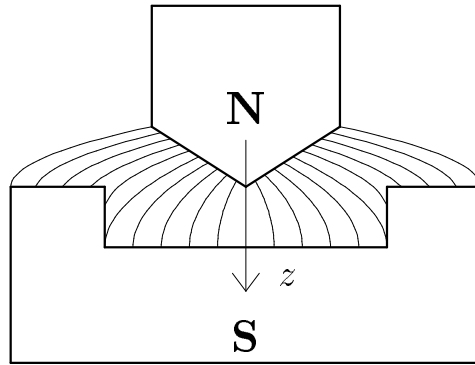


Рис. 7.4: Конструкция магнита с сильно неоднородным полем, который использовался в опыте Штерна-Герлаха.

7.2 Спин электрона и других частиц

7.2.1 Опыт Штерна-Герлаха

Как говорилось выше квантовая механика приводит к пространственному квантованию магнитного момента. С целью проверки этого фундаментального вывода в 1921 г. О. Штерном и В. Герлахом был поставлен опыт, которому было суждено сыграть принципиальную роль в становлении квантовых понятий. Суть опыта заключалась в том, чтобы обнаружить отклонение атомов с различной ориентацией магнитных моментов в неоднородном магнитном поле и по этому отклонению сделать вывод о том, действительно ли имеет место пространственное квантование магнитного момента в магнитном поле.

С помощью электромагнита с особой формой полюсных наконечников (см. Рис. 7.4) создавалось магнитное поле с большим градиентом $\frac{dB}{dz}$. На атом, проходящий через такое поле, действует сила

$$F_z = -\mu_z \frac{dB}{dz}, \quad (7.16)$$

которая отклоняет атомы вверх или вниз, в зависимости от знака

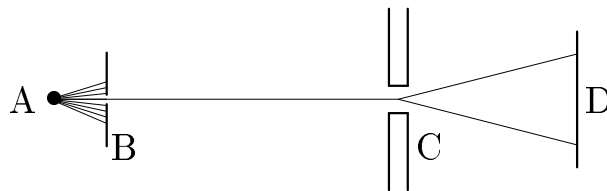


Рис. 7.5: Схема опыта Штерна-Герлаха. **A** — источник атомов, **B** — коллиматор, **C** — магнит с высоким градиентом поля, **D** — экран.

μ_z . Если μ_z квантуется, то на экране, на который попадают атомы проходя через магнит, будут наблюдаться $2l+1$ отдельных пятен, где l — значение момента импульса в единицах \hbar . Если же квантования нет, то будет одно размытое пятно.

Схема опыта изображена на Рис. 7.5. В первом опыте был использовался пучек атомов серебра, образующийся в результате испарения при нагреве в высоком вакууме. С помощью коллиматора **B** создавался узкий пучек атомов, который затем направлялся в магнит **C**. После этого атомы оседали на стекле **D** и в течении 8 часов экспозиции давали два отчетливых пятна, симметрично расположенные относительно центральной линии. Таким образом пространственное квантование магнитного момента было доказано экспериментально. Более того, по расстоянию между пятнами удалось определить и значение магнитного момента с точностью в 10%, которое оказалось равным одному магнетону Бора. Позднее (1924 г.) были проведены эксперименты с водородом, натрием, калием, кадмием, таллием, цинком, медью и золотом, которые подтвердили пространственное квантование для магнитных моментов других атомов.

Результаты опыта произвели громадное впечатление. Так по их поводу известный физик А. Зоммерфельд писал “Своим смелым экспериментом Штерн и Герлах не только продемонстрировали существование пространственного квантования, они доказали атоми-

стическую природу магнитного момента, его квантовомеханическое происхождение и его связь с атомистической структурой электричества”.

7.2.2 Открытие спина электрона

Зная число пятен $n = 2$ можно из условия $n = 2l + 1$ определить величину l . Но найденное значение $l = \frac{1}{2}$ находится в полном противоречии с тем положением квантовой теории, что орбитальное квантовое число равняется целому числу!

Эта проблема нашла естественное объяснение после введения понятия *спин* электрона. Из анализа спектроскопических данных по атомам В. Паули пришел к выводу, что у электрона имеется дополнительное квантовое число, которое может принимать только два значения. Однако им “это было сделано формально, и никакого конкретного образа с этим не связывалось”, рассказывал позже один из авторов этого открытия С. Гаудсмит¹. Он и Дж. Уленбек были недовольны этим обстоятельством и решили придать ему физический смысл. Единственное, что можно было допустить, это то, что электрон вращается наподобии волчка (отсюда и название “спин” [spin], что на английском означает веретено) и новое квантовое число связано ни с чем иным, как с моментом количества движения этого вращения. Далее будем обозначать спиновый момент \vec{S} . Для того, чтобы спин имел только два направления, следовало считать, что его квадрат равен $S^2 = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4} \hbar^2$ и имеет только две проекции $S_z = +\frac{1}{2} \hbar$ и $S_z = -\frac{1}{2} \hbar$.

Правда расчет показывает, что для того, чтобы спин имел нужное значение, поверхность электрона должна вращаться со скоростью намного превышающей скорость света. Это означает, что спин является внутренней характеристикой электрона. Такой же как его масса или электрический заряд.

Далее увидим, что у атома серебра все спины и орбитальные моменты электронов принадлежащие так называемым внутренним орбитам взаимнокомпенсированы. Лишь один электрон с самым

¹С. Гаудсмит, Открытие спина электрона. УФН, т.93 (1967) с.151.

большим “радиусом” орбиты обладает накомпенсированным спином. При этом он оказывается в s состоянии и, следовательно, его спин имеет две проекции механического (а значит и связанного с ним магнитного) момента.

Справедливости ради надо сказать, что идея о вращающемся электроны высказывалась и другими физиками до Уленбека и Гаудсмита. Тем не менее, именно с их работы концепция спина частицы получает свое “гражданство” в физике. Более подробно ознакомиться с историей открытия спина электрона и смежными с этим вопросами читатель сможет в книге М. Джеммера².

7.3 Спин и магнитные моменты частиц

Позднее было показано, что спином обладает не только электрон, а практически все микрочастицы. Так для протона и нейтрона он оказался таким же, как и для электрона $\frac{1}{2}\hbar$. Для фотона спин равен \hbar , для π -мезона он равен нулю. Есть частицы со спином $\frac{3}{2}\hbar$, $2\hbar$ и т.д.

Со спином, как и с орбитальным моментом, связан магнитный момент частицы $\vec{\mu}$. В результате частица, помещенная во внешнее магнитное поле напряженности \vec{B} , приобретает дополнительную энергию равную $-\vec{\mu}\vec{B}$. Однако рассчитать этот вклад из аналогии с классической механикой (как это было сделано для взаимодействия орбитального момента с магнитным полем) уже невозможно. Дело в том, что спин является сугубо квантовой характеристикой и пропадает в пределе $\hbar \rightarrow 0$. Поэтому для для его нет классического аналога. Единственно что можно сделать, это допустить, что со спином связано выделенное направление и поэтому механический момент (спин) \vec{S} и магнитный момент $\vec{\mu}$ свободной частицы параллельны друг другу

$$\vec{\mu} = \gamma_S \vec{S}. \quad (7.17)$$

Величину γ_S называют *спиновым гиромантным* отношением. На основании (7.7) получаем, что для орбитального момента гироманг-

²М. Jammer, The Conceptual Development of Quantum Mechanics. Mc Graw-Hill book Company, 1967. Русский перевод: М. Джеммер, Эволюция понятий квантовой механики, М. “Наука”, 1985.

нитное отношение равно

$$\gamma_l = \frac{q_0}{2M_e c} = \frac{\mu_B}{\hbar}, \quad (7.18)$$

где μ_B — магнетон Бора. Спиновое гиромагнитное отношение определяется из эксперимента. Оно оказалось разным для разных микро-частиц. Так для электрона с большой точностью выполняется следующее соотношение между спиновым и орбитальным гиромагнитными отношениями

$$\gamma_S^{(e)} \approx 2\gamma_l. \quad (7.19)$$

Обычно под величиной магнитного момента частицы принято понимать величину ее максимальной проекции на направление спина деленное на \hbar . Ввиду того, что для электрона величина проекции спина $|S_z| = \frac{1}{2}\hbar$, получаем для магнитного момента электрона величину

$$\mu_e \approx \mu_B. \quad (7.20)$$

Приведем также точное экспериментальное значение магнитного момента электрона

$$\mu_e^{\text{эксп.}} = 1,00115965241(21)\mu_B \quad (7.21)$$

(цифры в скобках показывают знаки относящиеся к погрешности эксперимента). Важно отметить, что из релятивистского уравнения предложенного Дираком для электрона выводится, что магнитный момент электрона равен $\mu_e = 1\mu_B$. Его отличие от точного экспериментального значения определяется взаимодействием электрона с вакуумом, которое рассчитывается в квантовой электродинамике. Результаты таких расчетов (выполненных с применением современных методов аналитических вычислений на компьютерах)

$$\mu_e^{\text{теор.}} = 1,00115965236(28)\mu_B. \quad (7.22)$$

прекрасно согласуются с экспериментальным результатом. Такое блестящее согласие теории и эксперимента является уникальным и свидетельствует о том, насколько точно мы знаем электромагнитную структуру электрона.

Магнитные моменты ядер, протонов и нейтронов принято выражать в ядерных магнетонах. Эксперимент дает, что магнитные моменты протона и нейтрона равны, соответственно

$$\begin{aligned}\mu_p &= (2,7928456 \pm 0,0000011)\mu_{\text{яд.}} \\ \mu_n &= -(1,91304211 \pm 0,00000088)\mu_{\text{яд.}}\end{aligned}\quad (7.23)$$

Мы, в частности видим, что нейтрон, хотя и является электрически нейтральной частицей, тем не менее имеет ненулевой магнитный момент. Это означает, что в нем есть распределение заряда и магнитные моменты протона и нейтрона во многом обусловлены их внутренней структурой. Один из возможных подходов, позволяющий оценить магнитные моменты протона и нейтрона, основан на кварковых представлениях о структуре последних.

7.4 Магнитомеханические явления

Мы выяснили, что между механическим и магнитным моментами квантовой частицы существует тесная взаимосвязь. Она выражается в том, что для любой микрочастицы обладающей механическим моментом имеется определенный магнитный момент, направление которого совпадает или противоположно механическому моменту.

Эта взаимосвязь приводит к следующим явлениям. С одной стороны, увеличение суммарного механического момента системы микрочастиц вызывает ее дополнительное намагничивание. С другой стороны, намагничивание этой системы вызывает появление дополнительного механического момента. Такие явления называются *магнитомеханическими* или *гиромагнитными явлениями*.

Впервые обсуждаемая взаимосвязь была открыта американским физиком С. Барнеттом в 1909 г., когда он экспериментально продемонстрировал, что при вращении ферромагнетика происходит его намагничивание в отсутствии внешнего магнитного поля. Этот эффект называется *эффектом Барнетта*.

Эффект Барнетта объясняется тем, что при вращении ферромагнетика возникает гироскопический момент, который стремится вы-

строить механические моменты атомов по направлению оси вращения. При этом также выстраиваются и магнитные моменты, связанные с соответствующими механическими моментами. В результате возникает возможность измерения гиромагнитного отношения для атомов.

Обратный эффект был открыт в 1915 г. А. Эйнштейном и голландским физиком В. де Хаазом и носит название *эффекта Эйнштейна-де Хааза*. Он состоит в том, что при намагничивании образца вдоль некоторой оси образец приобретает механический момент, который пропорционален намагниченности.

Глава 8

Сложение моментов количества движения в квантовой механике

8.1 Полный момент импульса электрона в атоме

Теперь вернемся к электрону в атоме. Как говорилось выше, он обладает двумя механическими моментами — орбитальным моментом количества движения \vec{L} и собственным моментом — спином \vec{S} . Орбитальное движение электрона создает магнитное поле, с которым взаимодействует спиновый магнитный момент электрона, а следовательно и сам спин. В результате возникает взаимодействие между моментами \vec{L} и \vec{S} . Это взаимодействие называется *спин-орбитальным*. Строго оно может быть рассчитано только в релятивистской теории. Однако можно провести качественное рассмотрение в рамках полуклассических представлений и посмотреть к каким физическим эффектам оно приводит.

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что направление орбитального момента \vec{L} и спинового момента \vec{S} оказываются скоррелированными и оба момента складываются в один полный момент количества движения \vec{J}

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (8.1)$$

Из курса классической механики известно, как складывать два момента. Это делается по правилу параллелограмма. Точно так же должны складываться и моменты в квантовой механике, за исключением только того обстоятельства, что “углы” между моментами

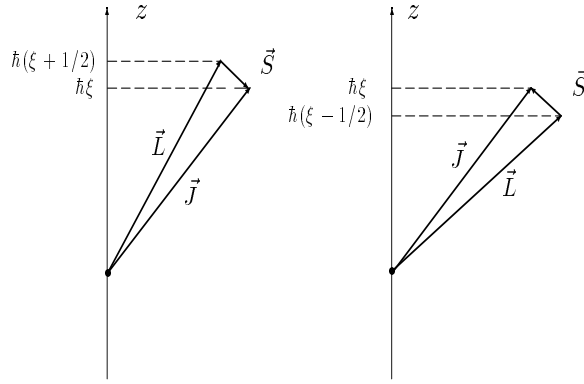


Рис. 8.1: Спин-орбитальное взаимодействие вызывает переходы между этими конфигурациями. В результате состояние с определенными значениями квадрата полного момента $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$ и его проекции $J_z = \hbar\xi$ не имеет определенных значений проекций орбитального момента L_z и спина S_z .

не могут быть произвольными, а значение результирующего момента тоже должно квантоваться.

Спин-орбитальное взаимодействие вызывает изменение взаимной ориентации орбитального момента и спина (см. Рис. 8.1), однако оно не может привести к изменению направления суммарного момента \vec{J} . Значит состояние с определенными значениями квадрата полного момента $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$ и его проекции J_z будет квантовомеханической суперпозицией состояний с различными проекциями орбитального момента и спина электрона. Поэтому в общем случае нельзя говорить об определенных значениях проекций орбитального момента и спина. Можно только говорить о том, с какой вероятностью присутствуют в квантовомеханическом состоянии, задаваемым определенными значениями J^2 и J_z , состояния с теми или иным проекциями орбитального момента и спина. Иными словами имеет место своего рода принцип неопределенностей для сложения моментов.

Посмотрим к каким следствиям для волновой функции электрона приводит этот принцип неопределенностей. Обозначим волновую функцию квантового состояния со значениями квадрата полного момента $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$ и $J_z = \hbar\xi$ как $|j\xi\rangle$. Волновую функцию с определенными значениями квадрата орбитального момента $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$

и его проекции $L_z = \hbar m$ обозначим $|lm\rangle$, а спиновую волновую функцию с проекцией $S_z = \hbar\sigma$ обозначим $|\frac{1}{2}\sigma\rangle$. Тогда принцип неопределенностей для сложения моментов приводит к тому, что

$$|j\xi\rangle = \sum_{m,\sigma} A_{m\sigma} |lm\rangle \left| \frac{1}{2}\sigma \right\rangle, \quad (8.2)$$

где суммирование ведется по всем значениям магнитного квантового числа и проекции спина при условии, что $m + \sigma = \xi$. Коэффициенты этого разложения $A_{m\sigma}$ имеют смысл амплитуды вероятности обнаружить в состоянии $|j\xi\rangle$ конфигурацию $|lm\rangle \left| \frac{1}{2}\sigma \right\rangle$ с определенными значениями проекций орбитального и спинового моментов.

На математическом языке квантово-механический принцип неопределенностей для сложения моментов выражается в том, что оператор полного момента \hat{J}^2 не коммутирует с проекциями операторов орбитального момента \hat{L}_z и спина \hat{S}_z . Покажем это для орбитального момента. Подставляя в коммутатор $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ и пользуясь тем, что операторы \hat{L} и \hat{S} коммутируют между собой, а также, что $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$, получим

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}\hat{S}, \hat{L}_z] = 2[\hat{L}\hat{S}, \hat{L}_z] = \\ &= 2[\hat{L}_x\hat{S}_x + \hat{L}_y\hat{S}_y + \hat{L}_z\hat{S}_z, \hat{L}_z] = \\ &= 2([\hat{L}_x, \hat{L}_z]\hat{S}_x + [\hat{L}_y, \hat{L}_z]\hat{S}_y). \end{aligned} \quad (8.3)$$

Используя коммутационные соотношения между операторами проекции моментов получим

$$[\hat{J}^2, \hat{L}_z] = 2i\hbar(-\hat{L}_y\hat{S}_x + \hat{L}_x\hat{S}_y) \neq 0. \quad (8.4)$$

Аналогичный результат имеем для коммутатора с S_z

$$[\hat{J}^2, \hat{S}_z] = 2i\hbar(-\hat{L}_x\hat{S}_y + \hat{L}_y\hat{S}_x) \neq 0. \quad (8.5)$$

Из (8.4) и (8.5) в частности следует, что оператор квадрата полного момента и его третьей компоненты коммутируют

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = [\hat{J}^2, \hat{L}_z + \hat{S}_z] = 0. \quad (8.6)$$

Физически это означает, что могут быть одновременно измерены полный момент J и его проекция J_z . Причем полный момент квантуется согласно

- \hat{J}^2 имеет собственные значения равные $\hbar^2 j(j+1)$, где

$$j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|. \quad (8.7)$$

- Оператор проекции полного момента имеет собственные значения

$$J_z = \hbar \xi, \quad \xi = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (8.8)$$

Таким образом электрон в атоме характеризуется (помимо энергии) следующими квантовыми числами j , l , $s = \frac{1}{2}$ и ξ . Так как l всегда целое из (8.7) следует, что j должно быть полуцелым.

Чтобы полнее характеризовать состояние электрона в атоме, мы должны дополнить обозначения данные в разд. 6.3.1. По прежнему латинской буквой (s , p , d , f , ...) будем обозначать его орбитальный момент, но теперь справа снизу будем ставить значение квантового числа j . Например, $s_{\frac{1}{2}}$ означает состояние с $l = 0$ и $j = \frac{1}{2}$; $p_{\frac{3}{2}}$ — состояние с $l = 1$ и $j = \frac{3}{2}$ и т.д.

8.2 Сложение двух моментов количества движения. Общий случай

Выше мы рассмотрели правила сложения орбитального момента и спина электрона. Эти правила легко обобщаются на случай сложения двух произвольных моментов количества движения в квантовой механике.

В классической механике при сложении двух моментов $\vec{J}(1)$ и $\vec{J}(2)$ величина суммарного момента $\vec{J} = \vec{J}(1) + \vec{J}(2)$ принимает, в зависимости от ориентации моментов, любое из значений между двумя его экстремальными значениями

$$|J(1) - J(2)| \leq J^{\text{кл.}} \leq J(1) + J(2). \quad (8.9)$$

Здесь $J(1) = |\vec{J}(1)|$, $J(2) = |\vec{J}(2)|$ и $J = |\vec{J}|$. Максимально возможное значение J

$$J_{max}^{кл.} = J(1) + J(2) \quad (8.10)$$

соответствует случаю, когда моменты $\vec{J}(1)$ и $\vec{J}(2)$ параллельны и направлены в одну сторону. Минимально возможное значение J

$$J_{min}^{кл.} = |J(1) - J(2)| \quad (8.11)$$

соответствует случаю, когда моменты $\vec{J}(1)$ и $\vec{J}(2)$ параллельны и направлены в разные стороны.

Посмотрим как видоизменяются эти соотношения в квантовой механике. В соответствии с формулой (6.45) значения каждого из моментов следует представить как

$$J(1) = \hbar\sqrt{j_1(j_1 + 1)}, \quad J(2) = \hbar\sqrt{j_2(j_2 + 1)}, \quad J = \hbar\sqrt{j(j + 1)}. \quad (8.12)$$

Пусть система находится во внешнем не очень сильном магнитном поле направленным вдоль оси z . Вследствии пространственного квантования каждый из моментов имеет конечное число ориентаций вдоль оси z :

- для первого момента число ориентаций равно $2j_1 + 1$
- для второго момента число ориентаций равно $2j_2 + 1$
- для суммарного момента число ориентаций равно $2j + 1$,

причем каждая из этих ориентаций имеет определенное значение z -проекции соответствующего момента

- $J_z(1) = \hbar m_1$, где m_1 одно из чисел $m_1 = -j_1, -j_1 + 1, \dots, j_1$
- $J_z(2) = \hbar m_2$, где m_2 одно из чисел $m_2 = -j_2, -j_2 + 1, \dots, j_2$
- $J_z = \hbar m$, где m одно из чисел $m = -j, -j + 1, \dots, j$.

В квантовой механике, как и в классической, проекция полного момента равна сумме проекций составляющих моментов

$$J_z = J_z(1) + J_z(2) \text{ или } m = m_1 + m_2. \quad (8.13)$$

Пускай для определенности полный момент \vec{J} ориентирован так, что он имеет максимальную проекцию $J_z = \hbar j$. Рассмотрим сначала случай максимально большого момента

$$J_{max} = \hbar \sqrt{j_{max}(j_{max} + 1)}. \quad (8.14)$$

На основании (8.13) следует заключить, что такой момент получается, когда значения проекций $J_z(1)$ и $J_z(2)$ максимальны, т.е.

$$j_{max} = m_1^{max} + m_2^{max} = j_1 + j_2. \quad (8.15)$$

С другой стороны для минимального момента

$$J_{min} = \hbar \sqrt{j_{min}(j_{min} + 1)} \quad (8.16)$$

имеем

$$j_{min} = \begin{cases} j_1 - j_2, & \text{если } j_1 \geq j_2 \\ j_2 - j_1, & \text{если } j_2 \geq j_1 \end{cases} \quad (8.17)$$

Кроме этих экстремальных значений j может принимать одно из следующих значений

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2. \quad (8.18)$$

Таким образом полный момент импульса принимает конечное число значений, для которых вместо классических ограничений (8.9) имеем

$$J = \hbar \sqrt{|j_1 - j_2|(|j_1 - j_2| + 1)}, \hbar \sqrt{(|j_1 - j_2| + 1)(|j_1 - j_2| + 2)}, \dots, \\ \hbar \sqrt{(j_1 + j_2 - 1)(j_1 + j_2)}, \hbar \sqrt{(j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1)}. \quad (8.19)$$

Если моменты $J(1)$ и $J(2)$ намного больше, чем \hbar , можно в (8.19) пренебречь единицей по сравнению с j_1 и j_2 . Тогда эти дискретные значения перейдут в непрерывный набор, ограниченный соотношениями (8.9).

Глава 9

Простейшие атомы

9.1 Атом водорода

9.1.1 Расчет уровней и волновых функций для связанного электрона в атоме водорода

Мы уже рассчитывали уровни энергии электрона в атоме водорода на основании полуквантовой-полуклассической модели предложенной Бором. Теперь сделаем такой же расчет, но уже основываясь на знании строгих правил диктуемых квантовой механикой. Кроме того, мы должны выяснить все квантовые числа характеризующие состояния электрона и описать возможные переходы между ними.

Атом водорода представляет простейший пример сферически-симметричной задачи, о которой говорилось в разд. 6.3. В этом случае уравнение (6.54) для радиальной волновой функции $R_l(r)$ сводится к

$$-\frac{\hbar^2}{2M_e} \frac{d^2 R_l}{dr^2} + U_{\text{эф}}(l, r) R_l = E R_l, \quad (9.1)$$

где (см. Рис. 9.1)

$$U_{\text{эф}}(l, r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2M_e r^2} - \frac{q_0^2}{r}. \quad (9.2)$$

В (9.2) первый член представляет энергию “вращения” электрона вокруг центра, а второй — кулоновскую энергию притяжения между электроном и ядром. Минимум эффективного потенциала достига-

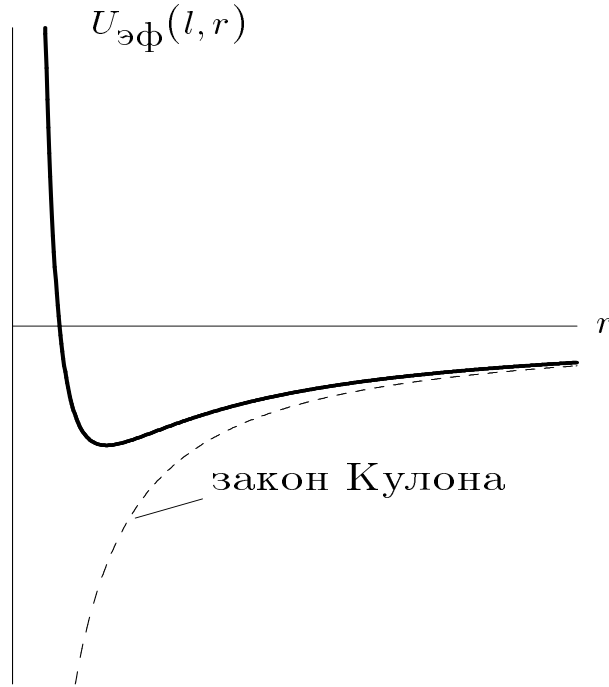


Рис. 9.1: Эффективный потенциал $U_{\text{эф}}(l, r)$, представляющий сумму энергии вращения и кулоновского потенциала.

ется в точке

$$r_{\min} = a_0 l(l + 1) \quad (9.3)$$

и равен

$$U_{\text{эф}}(l, r_{\min}) = -\frac{q_0^2}{2a_0 l(l + 1)}, \quad (9.4)$$

где a_0 — боровский радиус. Отсюда сразу заключаем, что с ростом орбитального момента точка минимума r_{\min} эффективного потенциала растет и стремится к бесконечности когда $\vec{L}^2 \rightarrow \infty$. В свою очередь, абсолютное значение энергии электрона уменьшается и стремится к нулю, когда $\vec{L}^2 \rightarrow \infty$.

Выясним асимптотическое поведение радиальной волновой функции $R_l(r)$ при $r \rightarrow \infty$. В этом случае можно положить $U_{\text{эф}} = 0$ и уравнение Шредингера сведется к

$$-\frac{\hbar^2}{2M_e} \frac{d^2 R_l^{\text{аси}}}{dr^2} = E R_l^{\text{аси}}, \quad (9.5)$$

которое имеет два решения $e^{-\alpha r}$ и $e^{\alpha r}$, где

$$\alpha = \sqrt{-\frac{2M_e E}{\hbar^2}}, \quad (9.6)$$

и общее решение имеет вид

$$R_l^{\text{аси}} = A e^{-\alpha r} + B e^{\alpha r}. \quad (9.7)$$

Напомним, что энергия электрона считается отрицательной и поэтому параметр α действителен и положителен. Чтобы получить решение убывающее на бесконечности, необходимо положить $B = 0$.

Теперь определим поведение волновой функции при $r \rightarrow 0$. С этой целью оставим в уравнении Шредингера только члены порядка r^{-2}

$$-\frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} R_l = 0, \quad (9.8)$$

откуда получаем два решения r^{l+1} и r^{-l} , из которых следует оставить только первое, чтобы удовлетворить граничному условию $R_l(0) = 0$.

Таким образом решение уравнения Шредингера для радиальной части волновой функции $R_l(r)$ следует искать в виде

$$R_l(r) = r^{l+1} \sum_{\nu=0}^{n_r} \beta_{\nu} r^{\nu} \exp(-\alpha r). \quad (9.9)$$

Подставляя (9.9) в уравнение Шредингера (9.1) и приравнивая в правой и левой частях коэффициенты при одинаковых степенях r получим рекуррентные соотношения между коэффициентами β_{ν}

$$\beta_{\nu+1} = \frac{q_0^2 - \frac{\hbar^2 \alpha}{M_e} (l + \nu + 1)}{\frac{\hbar^2}{2M_e} [l(l+1) - (l + \nu + 1)(l + \nu + 2)]} \beta_{\nu}. \quad (9.10)$$

Условие, чтобы ряд (9.9) обрывался, приводит к требованию

$$\alpha_n = \frac{1}{a_0 n}. \quad (9.11)$$

где мы положили $n = n_r + l + 1$. Квантовое число n называется *главным квантовым числом*, а n_r — *радиальным квантовым числом*.

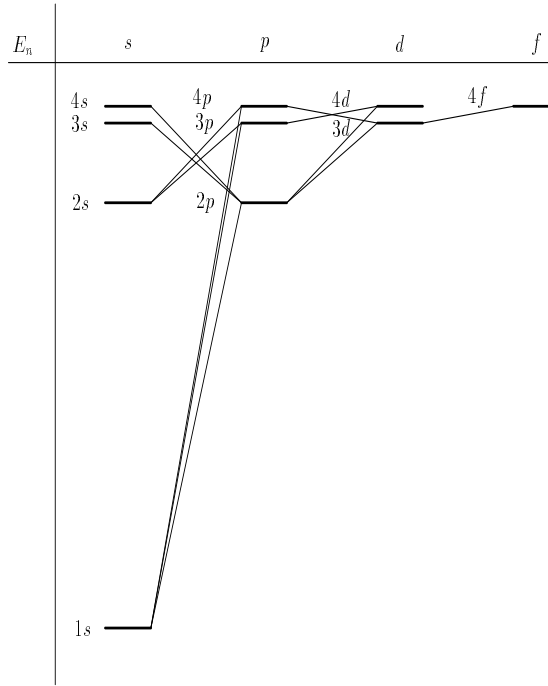


Рис. 9.2: Спектр атома водорода. Тонкими линиями показаны переходы разрешенные правилами отбора.

Подставляя (9.11) в выражение для α (9.6) получим

$$E_{n,l} = -\frac{q_0^4 M_e}{2\hbar^2(n_r + l + 1)^2} = -\frac{q_0^4 M_e}{2\hbar^2 n^2}, \quad (9.12)$$

что совпадает с результатом полуклассической модели Бора.

Из (9.12) следует, что значения энергии электрона в стационарных состояниях атома водорода зависят только от главного квантового числа n . При этом возможные значения орбитального квантового числа ограничены неравенством

$$l \leq n - 1, \quad (9.13)$$

а магнитного

$$-l \leq m \leq l. \quad (9.14)$$

Следовательно каждый уровень (кроме основного состояния E_{00}) вырожден, как по орбитальному, так и по магнитному квантовым числам. Кратность вырождения уровня соответствующего значению

главного квантового числа n равна

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (9.15)$$

В спектроскопии главное квантовое число ставят слева от орбитального момента состояния. Таким образом

$$nl \quad (9.16)$$

обозначает состояние с орбитальным квантовым числом l и главным квантовым числом n . Например, $1s$ означает состояние с $n = 1$ и $l = 0$, $2p$ — с $n = 2$ и $l = 1$ и т.д. Нижайшие состояния для электрона в атоме водорода приведены на Рис. 9.2, где также показаны переходы, разрешенные правилами отбора $\Delta l = \pm 1$, которые мы обсудим несколько позже.

Далее, учитывая то, что спин электрона равен $\frac{1}{2}\hbar$, для полного описания состояния следует добавить к (9.16) еще квантовое число характеризующее полный момент количества движения электрона j , которое принимает одно из двух значений $l + \frac{1}{2}$, $l - \frac{1}{2}$ (если $l \neq 0$) или $\frac{1}{2}$ (если $l = 0$). Как уже говорилось, j пишется справа снизу от орбитального квантового числа

$$nl_j. \quad (9.17)$$

В результате получаем следующий набор нижайших состояний у атома водорода

$$\begin{array}{l} 1s_{\frac{1}{2}} \\ 2s_{\frac{1}{2}} \quad 2p_{\frac{1}{2}}, \quad 2p_{\frac{3}{2}} \\ 3s_{\frac{1}{2}} \quad 3p_{\frac{1}{2}}, \quad 3p_{\frac{3}{2}} \quad 3d_{\frac{3}{2}}, \quad 3d_{\frac{5}{2}} \\ 4s_{\frac{1}{2}} \quad 4p_{\frac{1}{2}}, \quad 4p_{\frac{3}{2}} \quad 4d_{\frac{3}{2}}, \quad 4d_{\frac{5}{2}} \quad 4f_{\frac{5}{2}}, \quad 4f_{\frac{7}{2}} \end{array}$$

9.1.2 Плотность распределения электронного “облака” в атоме водорода

Теперь можно рассчитать распределение вероятности для связанного электрона в атоме водорода в определенном состоянии. Начнем с

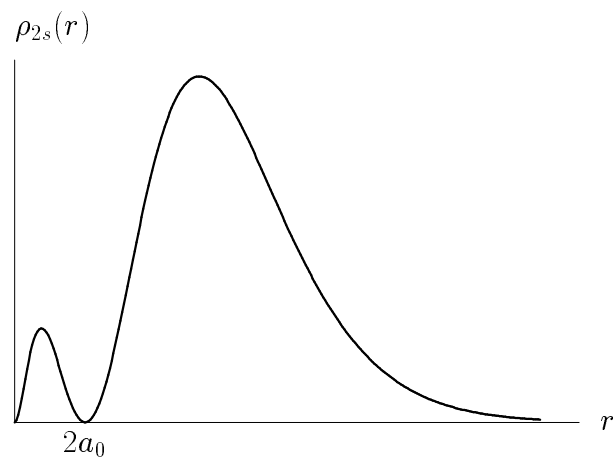
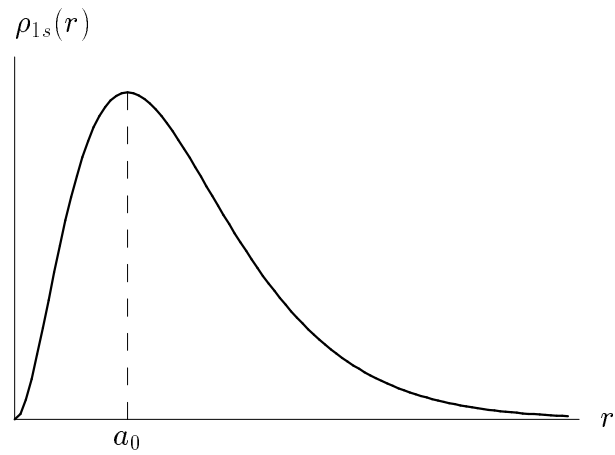


Рис. 9.3: Плотность вероятности для электрона в состояниях $1s$ (верхний рисунок) и $2s$ (нижний рисунок) в атоме водорода. Для $1s$ состояния максимум вероятности достигается на расстоянии от ядра равном радиусу боровской орбиты. Для $2s$ состояния она обращается в нуль при расстоянии от ядра равном удвоенному радиусу боровской орбиты.

основного состояния $1s$. Его волновая функция равна

$$\psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right) \quad (9.18)$$

и вероятность обнаружить электрон в $1s$ состоянии в элементе телесного угла $d\Omega$ шарового слоя от r до $r + dr$ есть

$$\begin{aligned} w_{1s}(r, \theta, \varphi) r^2 dr d\Omega &= |\psi_{1s}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega = \\ &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 r^2 \exp \left(-\frac{2r}{a_0} \right) dr d\Omega = \rho_{1s}(r) dr d\Omega. \end{aligned} \quad (9.19)$$

Таким образом плотность $\rho_{1s}(r)$ сферически-симметрична с максимум, который соответствует боровскому радиусу $r_{max} = a_0$ (Рис. 9.3, верхний).

Теперь рассмотрим состояния со значением главного квантового числа $n = 2$. В этом случае волновые функции $2s$ и $2p$ состояний равны, соответственно

$$\psi_{2s}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp \left(-\frac{r}{2a_0} \right), \quad (9.20)$$

$$\psi_{2p}^{m=0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} \exp \left(-\frac{r}{2a_0} \right) \cos \theta, \quad (9.21)$$

$$\psi_{2p}^{m=\pm 1}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} \exp \left(-\frac{r}{2a_0} \right) \sin \theta e^{\pm i\varphi}. \quad (9.22)$$

Волновая функция ψ_{2s} имеет один узел, а плотность

$$\rho_{2s}(r) = \frac{r^2}{32\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right) \quad (9.23)$$

сферически-симметрична и обращается в нуль при $r = 2a_0$ (Рис. 9.3, нижний).

В $2p$ состояниях плотность не зависит от азимутального угла φ ¹. Следовательно эти плотности будут симметричны относительно вращений вокруг оси z . Однако зависимость от полярного угла θ остается. Причем она такова, что для состояния с магнитным квантовым

¹На основании формул для сферических функций легко также заключить, что эта зависимость пропадает и для плотностей всех других состояний.

числом $m = 0$ плотность обращается в нуль на плоскости $x - y$, а для состояния с $m = \pm 1$ она обращается в нуль вдоль оси z .

Можно показать в общем случае, что для состояний ns волновая функция сферически-симметрична и имеет $n - 1$ узлов. В этом смысл главного квантового числа.

9.1.3 Водородоподобные атомы

Ионы имеющие только один электрон (He^+ , Li^{++} , Be^{+++} и т.д.) называются водородоподобными атомами. Их оптические свойства очень схожи со свойствами водорода, т.к. их термы получаются из водородных простой заменой

$$q_0^4 \rightarrow Z^2 q_0^4, \quad (9.24)$$

где Z — число протонов в ядре.

9.2 Атомы щелочных металлов

9.2.1 Понятие о самосогласованном потенциале

Волновая функция атома с двумя и более электронами определяется из уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^Z \Delta_i - \sum_{i=1}^Z \frac{q_0^2 Z}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{q_0^2}{r_{ij}}, \quad (9.25)$$

где $\Delta_i \equiv \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}^{(i)2}}$, Z — заряд ядра в единицах элементарного заряда q_0 , $r_i = |\vec{x}^{(i)}|$ — расстояние от ядра до i -го электрона, а $r_{ij} = |\vec{x}^{(i)} - \vec{x}^{(j)}|$ — расстояние между i -м и j -м электронами. Необходимо также потребовать, чтобы волновая функция была конечна при $r_i = 0$ и стремилась к нулю, когда $r_i \rightarrow \infty$. Однако найти точные решения уравнения Шредингера, которые бы удовлетворяли указанным требованиям, невозможно. Поэтому приходится прибегать к приближенным методам.

Одним из наиболее известных приближенных методов решения задачи является метод *самосогласованного потенциала*. Он состоит в

том, что точная задача нахождения многочастичной волновой функции на основании решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (9.25) заменяется на решение одночастичного уравнения Шредингера для n -го электрона с потенциальной энергией, которая получается усреднением по остальным электронам. При этом потенциал определяет одночастичные волновые функции, а, в свою очередь, потенциал зависит от этих волновых функций. Поэтому потенциал называют самосогласованным потенциалом.

В несильно возбужденном атоме заряды электронов распределены сферически-симметричным образом и самосогласованный потенциал $U_{\text{с.с.}}$ зависит от одной переменной — расстояния r от центра электрона: $U_{\text{с.с.}} = U(r)$.

Сформулируем некоторые свойства такого потенциала вытекающие из общих физических соображений. Очевидно, что если электрон находится очень близко от центра ядра, то остальные электроны не влияют на него. Поэтому на электрон действует только кулоновский потенциал ядра и самосогласованный потенциал равен

$$U(r) \approx -\frac{Zq_0^2}{r}, \text{ при } r \ll r_0. \quad (9.26)$$

В свою очередь, когда электрон достаточно далеко удален от центра, то остальные электроны экранируют заряд ядра и электрон движется в поле заряда q_0 :

$$U(r) \approx -\frac{q_0^2}{r}, \text{ при } r \gg r_0. \quad (9.27)$$

Здесь характерный масштаб расстояний r_0 представляет среднеквадратичный радиус атома

$$r_0 = \left[\int d^3x \psi^*(\vec{x}) r^2 \psi(\vec{x}) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (9.28)$$

где $\psi(\vec{x})$ — одночастичная волновая функция электрона, движущегося в потенциале $U_{\text{с.с.}}(r)$. Между рассмотренными предельными случаями самосогласованный потенциал плавно переходит от (9.26) к (9.27). Фактически это сводится к тому, что рассматривается задача движения электрона в кулоновском поле заряда $Z_{\text{эф}}q_0$, где $Z_{\text{эф}}$ является плавной функцией r .

9.2.2 Спектры атомов щелочных металлов

Прежде чем перейти к сложным атомам содержащим много электронов рассмотрим группу атомов, в определенном смысле схожих с водородоподобными атомами. Речь идет о щелочных металлах, которые, как известно из химии, содержат только один валентный электрон. В свое время Ридберг путем феноменологического анализа показал, что их термы имеют структуру, напоминающие структуру атома водорода

$$\nu_n = \frac{R}{(n - \sigma)^2}, \quad (9.29)$$

где R — постоянная Ридберга, n — целое число, а σ — поправка, которую называют *квантовым дефектом*.

Валентный электрон резко отличается от остальных электронов щелочных металлов. Он может легко теряться атомом и поэтому следует допустить, что он находится дальше от ядра, чем остальные электроны. (Как будет показано далее, см. теорию периодической системы элементов Менделеева, этот факт полностью объясняется квантовой механикой.) Таким образом можно представить атомы щелочных металлов как устойчивый остов содержащий ядро и $Z - 1$ невалентных электронов, в потенциале которого вращается один валентный электрон.

В этом случае можно достаточно просто оценить эффекты отклонения самосогласованного поля от чисто кулоновского. Дело в том, что радиус остова $r_{\text{ост.}}$ должен быть меньше расстояния валентного электрона от ядра r . Следовательно в задаче появляется малый параметр $\frac{r_{\text{ост.}}}{r}$, по которому можно разложить самосогласованный потенциал для валентного электрона

$$U_{\text{с.с.}}(r) = -\frac{q_0^2}{r} \left[1 + C_1 \frac{r_{\text{ост.}}}{r} + C_2 \left(\frac{r_{\text{ост.}}}{r} \right)^2 + \dots \right]. \quad (9.30)$$

Далее ограничимся рассмотрением только первой поправки к потенциалу

$$U_{\text{с.с.}}(r) \approx -\frac{q_0^2}{r} - \frac{q_0^2 d}{r^2}, \quad (9.31)$$

где $d = C_1 r_{\text{ост.}}$ имеет смысл дипольного момента остова.

Так как потенциал (9.31) является сферически-симметричным, то в уравнении Шредингера радиальные угловые переменные разделяются и уравнение для радиальной волновой функции (4.94) сведется к

$$-\frac{\hbar^2}{2M_e} \frac{d^2 R_{nl}(r)}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2M_e r^2} - \frac{q_0^2 d}{r^2} - \frac{q_0^2}{r} \right] R_{nl}(r) = E R_{nl}(r). \quad (9.32)$$

Ввиду того, что энергия вращения и поправка к самосогласованному потенциалу имеют одинаковую зависимость от r , их можно объединить в единый эффективный потенциал

$$U_{\text{эф}}(\tilde{l}, r) \equiv -\frac{q_0^2}{r} + \frac{\hbar^2 \tilde{l}(\tilde{l}+1)}{2M_e r^2} = -\frac{q_0^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2M_e r^2} - \frac{q_0^2 d}{r^2}, \quad (9.33)$$

где эффективное орбитальное “квантовое число” \tilde{l} определяется согласно

$$\tilde{l}(\tilde{l}+1) = l(l+1) - \frac{2M_e q_0^2 d}{\hbar^2}. \quad (9.34)$$

Чтобы удовлетворить граничному условию $R_{nl}(0) = 0$ необходимо выбрать следующее решение квадратичного уравнения (9.34)

$$\begin{aligned} \tilde{l} &= -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2l+1)^2 - \frac{8M_e q_0^2 d}{\hbar^2}} \approx \\ &\approx l - \frac{M_e q_0^2 d}{(l + \frac{1}{2}) \hbar^2}. \end{aligned} \quad (9.35)$$

Теперь можно воспользоваться формулой для спектра энергий электрона в атоме водорода заменив в нем $l \rightarrow \tilde{l}$. Окончательно получим

$$E_{nl} = -\frac{M_e q_0^4}{2n^{*2} \hbar^2}, \quad (9.36)$$

где введено *эффективное главное квантовое число* n^* согласно

$$n^* = n_r + \tilde{l} + 1 = n_r + l + 1 - \sigma = n - \sigma, \quad (9.37)$$

$$\sigma = \frac{M_e q_0^2 d}{(l + \frac{1}{2}) \hbar^2}. \quad (9.38)$$

Величина σ представляет ни что иное как квантовой дефект, а n целое число. Квантовый дефект зависит от орбитального квантового числа l и, следовательно, при фиксированном значении главного квантового числа n снимается вырождение по орбитальному квантовому числу (Рис. 9.4).

Имеется еще одна важная особенность энергетического спектра валентного электрона в атомах щелочных металлов: он не может начинаться со значения главного квантового числа $n = 1$. Причина этого будет понятна позже при объяснении периодического закона элементов. Сейчас только укажем, что минимально возможное значение главного квантового числа совпадает с периодом, которому принадлежит тот или иной щелочной металл, и равняется

- $n_{min} = 2$ для лития (Li),
- $n_{min} = 3$ для натрия (Na),
- $n_{min} = 4$ для калия (K),
- $n_{min} = 3$ для рубидия (Rb),
- $n_{min} = 3$ для цезия (Cs).

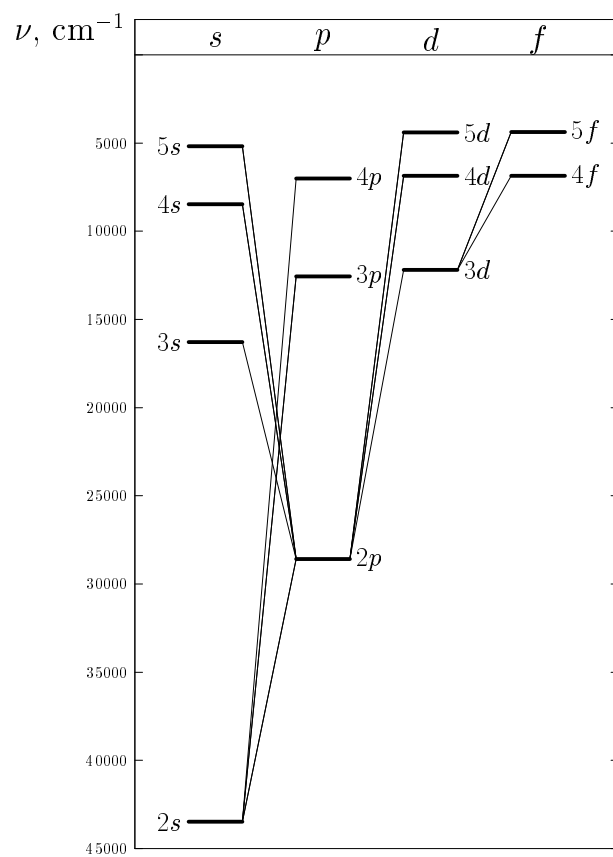


Рис. 9.4: Спектр термов в атоме лития. $np - 2s$ переходы дают главную, $ns - 2p$ переходы — резкую и $nd - 2p$ — диффузную серии.

Глава 10

Принцип тождественности частиц в квантовой механике

10.1 Принципиальная неразличимость тождественных частиц в квантовой механике

Прежде чем перейти к более сложным атомным системам содержащим несколько электронов необходимо рассмотреть какие особенности, по сравнению с классической физикой, возникают при квантовом описании систем из нескольких одинаковых (тождественных) частиц.

Прежде всего отметим, что в классической физике нет понятия принципиальной неразличимости частиц. Даже если допустить, что все характеристики нескольких частиц (массы, электрические заряды, импульсы, моменты импульса и т.д.) окажутся у них абсолютно одинаковыми, всегда, по крайней мере в принципе, можно просле-

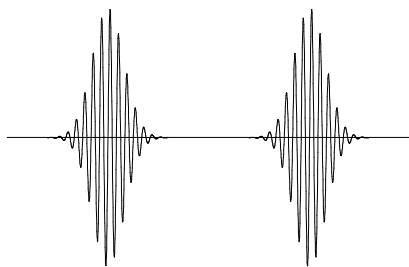


Рис. 10.1: Два пространственно разделенных волновых пакета.

дить за их траекториями и, тем самым, идентифицировать каждую из них. Конечно можно перепутать частицы, но это будет акт нашего невнимания, а не принципиальная проблема.

Иная картина имеет место в квантовой механике, где нет понятия траектории частицы и, следовательно, в принципе невозможно изучить эволюцию отдельной частицы в системе нескольких тождественных частиц. Например эволюцию каждого из электронов атома.

Поясним это на примерах. Пусть имеется две тождественные частицы. Допустим также, что в момент времени $t = t_1$ их можно описать как два хорошо разделенных пакета волн де Бройля (Рис. 10.1). Все частоты входящие в пакеты имеют разные законы дисперсии и, следовательно, пакеты расплываются со временем. Поэтому всегда настанет такой момент времени $t = t_2 > t_1$, когда пакеты перекроются и мы будем не в состоянии различить одну частицу от другой (Рис. 10.2).

В качестве другого примера рассмотрим столкновение двух протонов p_1 и p_2 с последующей регистрацией их приборами **A** и **B** под углом θ к первоначальной оси столкновения (Рис. 10.3). Если протоны тождественны мы в принципе не сможем различить какой из них попал в каждый из приборов. Иными словами мы не сможем различить по какой из траекторий изображенных на Рис. 10.3 и 10.4 они двигались.

Такое свойство принципиальной неразличимости частиц одного сорта приводит в квантовой механике к важным последствиям, кото-

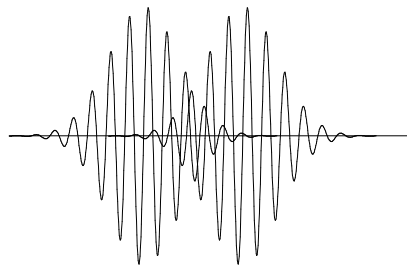


Рис. 10.2: Через конечное время два пространственно разделенных волновых пакета изображенных на Рис. 10.1 начинают перекрываться.

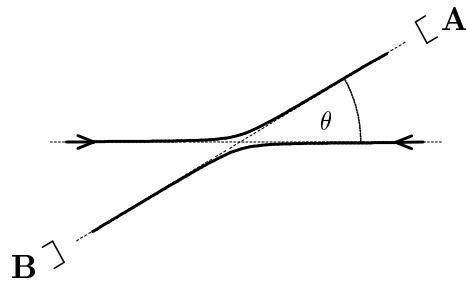


Рис. 10.3: Рассеяние в системе центра масс двух частиц на угол θ .

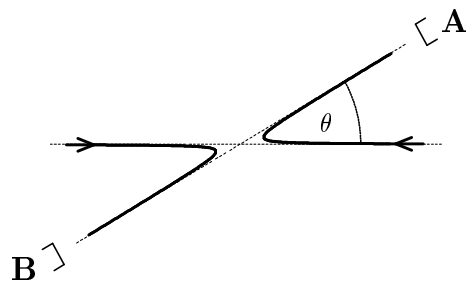


Рис. 10.4: Если частицы тождественные, мы в принципе не можем различить этот процесс от процесса изображенного на верхнем рисунке.

рые, как оказывается, лежат в основе многих явлений в микромире. Далее эти последствия будем обсуждать практически постоянно на протяжении дальнейшего знакомства с квантовой физикой.

10.2 Перестановочная симметрия волновой функции тождественных частиц

Рассмотрим еще один пример. Пусть в одной потенциальной яме имеются две тождественные частицы. Их следует описывать волновой функцией $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t)$, которая зависит от двух координат \vec{x}_1 и \vec{x}_2 . Ее смысл, очевиден: она представляет амплитуду вероятности обнаружить первую частицу в объеме d^3x_1 в окрестности точки \vec{x}_1 , а вторую — в объеме d^3x_2 в окрестности точки \vec{x}_2 :

$$w(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t)d^3x_1d^3x_2 = |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t)|^2d^3x_1d^3x_2. \quad (10.1)$$

Теперь зададимся вопросом достаточно ли знать уравнение Шредингера и граничные условия, чтобы однозначно определить волновую функцию тождественных частиц $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t)$? Ответ на этот вопрос отрицательный.

Действительно, если частицы тождественны, то их перестановка местами ничего не меняет и, значит, вероятности $w(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t)$ и $w(\vec{x}_2, \vec{x}_1, t)$ должны быть равны

$$w(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t) = w(\vec{x}_2, \vec{x}_1, t). \quad (10.2)$$

Отсюда сразу вытекает, что волновые функции $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t)$ и $\psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1, t)$ могут отличаться только фазой

$$\psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1, t) = e^{i\alpha}\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t). \quad (10.3)$$

Определим ее. С этой целью переставим еще раз частицы в (10.3)

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t) = e^{2i\alpha}\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t). \quad (10.4)$$

Из последнего равенства вытекает, что фазовый множитель может принимать одно из двух значений

$$e^{i\alpha} = \pm 1. \quad (10.5)$$

Следовательно принципиальная неразличимость частиц в квантовой механике приводит к тому, что волновая функция нескольких тождественных частиц должна быть либо симметричной, либо антисимметричной относительно их перестановки. Эта симметрия не содержится в уравнении Шредингера и, следовательно, знание уравнения Шредингера и граничных условий еще недостаточно, чтобы правильно описать квантовое состояние. Необходимо дополнительно задать тип симметрии относительно перестановки тождественных частиц.

Опыт показывает, что обе симметрии реализуются в природе, причем, как показал В. Паули в 1940 г., тип симметрии тесно связан со спином тождественных частиц. Эта связь является одним из фундаментальных законов природы, который гласит, что

Система тождественных частиц с целым (в единицах \hbar) спином описывается симметричной, а система частиц с полуцелым (в единицах \hbar) спином описывается антисимметричной относительно перестановки волновой функцией.

В частности, связь перестановочной симметрии волновой функции со спином приводит к важной зависимости статистических свойств многочастичных квантовых систем от спина частиц. Статистические свойства систем с четной симметрией были исследованы Ш. Бозе и А. Эйнштейном. Поэтому такой тип статистики называется *статистикой Бозе-Эйнштейна*, а частицы подчиняющиеся ей *бозонами*. Бозонами являются все частицы с целым спином. В частности статистике Бозе-Эйнштейна удовлетворяет газ фотонов. Статистические свойства систем с нечетной симметрией были исследованы Э. Ферми и П.А.М. Дираком. Такой тип статистики называется *статистикой Ферми-Дирака*, а подчиняющиеся ей частицы — *фермионами*. Фермионами являются все частицы с полуцелым спином. В частности к фермионам относятся электроны, протоны, нейтроны.

10.2.1 Принцип Паули

Принцип антисимметрии нескольких тождественных частиц с полуполым спином также называют *принципом Паули*. Если взаимодействие между частицами отсутствует, его можно сформулировать следующим образом

Два или более тождественных фермиона не могут находиться в одном квантовом состоянии.

Пусть каждый из двух тождественных фермионов описывается своей волновой функцией $\psi_{\xi^{(1)}}(\vec{x}^{(1)}, t)$ и $\psi_{\xi^{(2)}}(\vec{x}^{(2)}, t)$, где $\xi^{(1)}$ и $\xi^{(2)}$ их квантовые числа (например, проекции спинов на заданную ось). Так как взаимодействие между частицами отсутствует, можно ожидать, что волновая функция системы частиц должна представлять произведение одночастичных волновых функций

$$\psi_{\xi^{(1)}}(\vec{x}^{(1)}, t)\psi_{\xi^{(2)}}(\vec{x}^{(2)}, t). \quad (10.6)$$

Однако такая волновая функция не является антисимметричной относительно замены

$$\vec{x}^{(1)} \leftrightarrow \vec{x}^{(2)}. \quad (10.7)$$

Для того, чтобы удовлетворить этому требованию, необходимо антисимметризовать выражение (10.6) относительно преобразования (10.7):

$$\begin{aligned} \psi_{\xi^{(1)}\xi^{(2)}}(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}, t) = \\ = \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\psi_{\xi^{(1)}}(\vec{x}^{(1)}, t)\psi_{\xi^{(2)}}(\vec{x}^{(2)}, t) - \psi_{\xi^{(1)}}(\vec{x}^{(2)}, t)\psi_{\xi^{(2)}}(\vec{x}^{(1)}, t) \right). \end{aligned} \quad (10.8)$$

Здесь множитель $\sqrt{\frac{1}{2}}$ введен для сохранения нормировки волновой функции.

Если частицы находятся в одинаковых квантовых состояниях, т.е. $\xi^{(1)} = \xi^{(2)}$, то (10.8) обращается в нуль, что приводит к нулевой вероятности обнаружить такую конфигурацию. В частности, это означает, что в атоме могут находиться только два электрона в одном состоянии, причем проекции их спинов должны быть направлены в разные стороны ($\xi^{(1)} \neq \xi^{(2)}$).

10.3 Задача

Задача 10.1 Пусть $\chi_{\sigma_1}^{(1)}$ и $\chi_{\sigma_2}^{(2)}$ — спинорные волновые функции двух электронов с третьей проекцией спина σ_1 и σ_2 . Показать, что симметричная и антисимметричная спинорные волновые функции двух электронов

$$\begin{aligned}\Psi^{\text{симм.}} &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\chi_{+\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} + \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{+\frac{1}{2}}^{(2)} \right) \\ \Psi^{\text{ан.с.}} &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\chi_{+\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{+\frac{1}{2}}^{(2)} \right)\end{aligned}\quad (10.9)$$

обладают, соответственно, полным спином 1 и 0.

Решение

По определению суммарный спин \vec{S} двух электронов есть сумма спинов отдельных электронов $\vec{S}(1)$ и $\vec{S}(2)$

$$\vec{S} = \vec{S}(1) + \vec{S}(2), \quad (10.10)$$

где оператор $\vec{S}(1)$ действует только на волновую функцию $\xi^{(1)}$, оператор $\vec{S}(2)$ — только на волновую функцию $\xi^{(2)}$. Квадрат полного спина равен

$$\hat{S}^2 = \hat{S}^2(1) + \hat{S}^2(2) + 2\hat{S}(1)\hat{S}(2). \quad (10.11)$$

Собственные значения операторов $\hat{S}^2(1)$ и $\hat{S}^2(2)$ равны $\frac{3}{4}\hbar^2$ и поэтому нашей задачей является найти собственные значения оператора $\hat{S}(1)\hat{S}(2)$. С этой целью запишем его через повышающие и понижающие операторы (аналогично тому, как это было сделано для оператора орбитального момента в разд. 6.3.1)

$$\begin{aligned}\hat{S}(1)\hat{S}(2) &= \frac{1}{2} \left(\hat{S}_+(1)\hat{S}_-(1) + \hat{S}_+(1)\hat{S}_-(2) \right) + \\ &\quad + \hat{S}_3(1)\hat{S}_3(2),\end{aligned}\quad (10.12)$$

где

$$\hat{S}_{\pm}(i) = \hat{S}_1(i) \pm i\hat{S}_2(i). \quad (10.13)$$

Пользуясь тем, что

$$\begin{aligned}\hat{S}_+(i)\chi_{-\frac{1}{i}}^{(i)} &= \hbar\chi_{\frac{1}{i}}^{(i)}, & \hat{S}_+(i)\chi_{+\frac{1}{i}}^{(i)} &= 0 \\ \hat{S}_-(i)\chi_{\frac{1}{i}}^{(i)} &= \hbar\chi_{-\frac{1}{i}}^{(i)}, & \hat{S}_-(i)\chi_{-\frac{1}{i}}^{(i)} &= 0\end{aligned}\tag{10.14}$$

получим

$$\begin{aligned}\hat{\vec{S}}(1)\hat{\vec{S}}(2)\Psi^{\text{симм.}} &= \frac{1}{4}\hbar^2\Psi^{\text{симм.}} \\ \hat{\vec{S}}(1)\hat{\vec{S}}(2)\Psi^{\text{ан.с.}} &= -\frac{1}{4}\hbar^2\Psi^{\text{ан.с.}}\end{aligned}\tag{10.15}$$

откуда следует, что

$$\begin{aligned}\hat{\vec{S}}^2\Psi^{\text{симм.}} &= 2\hbar^2\Psi^{\text{симм.}} \\ \hat{\vec{S}}^2\Psi^{\text{ан.с.}} &= 0.\end{aligned}\tag{10.16}$$

Глава 11

Многоэлектронные атомы

11.1 Двухэлектронный атом

11.1.1 Орто- и пара-состояния

Теперь можно приступить к изучению более сложных атомных систем. В качестве первого примера рассмотрим атомы, содержащие два электрона. К ним относятся атом гелия (He) и ионы, содержащие два электрона (Li^+ , Be^{++} , B^{+++} , ...). Далее их будем называть гелиеподобными атомами.

Уравнение Шредингера для гелиеподобного атома есть

$$\hat{H}\psi(1, 2) = E\psi(1, 2), \quad (11.1)$$

где гамильтониан состоит из трех слагаемых

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + U_{12}, \quad (11.2)$$

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2M_e}\Delta_1 - \frac{Zq_0^2}{r_1}, \text{ где } \Delta_1 \equiv \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}_1^2}, \quad (11.3)$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2M_e}\Delta_2 - \frac{Zq_0^2}{r_2}, \text{ где } \Delta_2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}_2^2}, \quad (11.4)$$

$$U_{12} = \frac{q_0^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \equiv \frac{q_0^2}{r_{12}}. \quad (11.5)$$

Волновая функция атома $\psi(1, 2)$ зависит от двух наборов переменных (которые условно обозначим 1 и 2) относящиеся к первому и второму электронам. Они включают их пространственные \vec{x}_1 и \vec{x}_2 и

спиновые σ_1 и σ_2 переменные. В свою очередь гамильтониан (11.1) зависит только от координат и не зависит от спиновых переменных. Тем не менее далее окажется, что энергия E будет зависеть от спиновых переменных электронов. В этом скажется влияние на квантовую систему принципа Паули: на волновую функцию, помимо обычных условий убывания на бесконечности

$$\psi(1, 2) \Big|_{r_1 \rightarrow \infty} = \psi(1, 2) \Big|_{r_2 \rightarrow \infty} = 0, \quad (11.6)$$

необходимо наложить требование антисимметрии при перестановке электронов

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1). \quad (11.7)$$

В волновой функции $\psi(1, 2)$ можно разделить спиновые и координатные переменные

$$\psi(1, 2) = \chi(1, 2)\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2). \quad (11.8)$$

Будем далее называть $\chi(1, 2)$ спиновой, а $\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ орбитальной волновыми функциями атома. Каждую из этих волновых функций следует разложить по волновым функциям с определенной симметрией относительно перестановки электронов, а именно по симметричным

$$\chi_{\text{сим.}}(1, 2) = \chi_{\text{сим.}}(2, 1), \quad \Phi_{\text{сим.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Phi_{\text{сим.}}(\vec{x}_2, \vec{x}_1) \quad (11.9)$$

и антисимметричным

$$\chi_{\text{а.с.}}(1, 2) = -\chi_{\text{а.с.}}(2, 1), \quad \Phi_{\text{а.с.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\Phi_{\text{а.с.}}(\vec{x}_2, \vec{x}_1) \quad (11.10)$$

волновым функциям.

Из этих функций можно построить две полные волновые функции, которые удовлетворяют условию (11.7)

$$\begin{aligned} \psi_{\text{орто}}(1, 2) &= \chi_{\text{сим.}}(1, 2)\Phi_{\text{а.с.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2), \\ \psi_{\text{пара}}(1, 2) &= \chi_{\text{а.с.}}(1, 2)\Phi_{\text{сим.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2). \end{aligned} \quad (11.11)$$

Состояния описываемые первой волновой функцией называют *орто-состояниями*, а состояния описываемые второй волновой функцией называют *пара-состояниями*. Как следует из *Задачи 10.1*, в орто-состоянии электроны обладают полным спином равным $1\hbar$, а в пара-состоянии — нулевым полным спином.