

## Глава 4

### 19. Движение частицы в поле центральной симметрии

Поле называется центрально-симметричным, если потенциальная энергия частицы в этом поле  $U$  является функцией только расстояния  $r$  частицы от некоторой точки поля, называемой центром поля, т.е.  $U(r)$  и не зависит от направления удаления от центра поля. Координатное уравнение Шредингера в данной задаче имеет вид:

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0. \quad (19.1)$$

Для описания движения частицы в поле центральной симметрии естественно ввести сферическую систему координат с началом в центре поля. Запишем оператор Лапласа в сферических координатах:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\Delta_{qj}}{r^2}, \quad (19.2)$$

где

$$\Delta_{qj} = \frac{1}{\sin q} \frac{\partial}{\partial q} \left( \sin q \frac{\partial}{\partial q} \right) + \frac{1}{\sin^2 q} \frac{\partial^2}{\partial j^2}. \quad (19.3)$$

Перепишем уравнение (19.1), используя формулы (19.2) и (19.3) и одновременно сделаем перестановку слагаемых, а также умножим все члены на  $r^2$ :

$$\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{2mr^2}{\hbar^2}(E - U)\Psi = -\Delta_{qj} \Psi. \quad (19.4)$$

В левой стороне уравнения (19.4) производятся действия по переменной  $r$ , а в правой- только по угловым переменным  $q$  и  $j$ . Это позволяет нам представить волновую функцию  $\Psi$  в виде произведения двух функций:

$$\Psi(r, q, j) = R(r)Y(q, j). \quad (19.5)$$

После подстановки (19.5) в уравнение (19.4) и совершения элементарных действий, получаем :

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - U) = -\frac{1}{Y} \Delta_{q,j} Y. \quad (19.6)$$

Так как левая и правая части равенства (19.6) зависят от разных переменных, то это означает, что эти части по отдельности должны равняться одной и той же постоянной, которую мы обозначим через  $I$ . Таким образом, вместо одного уравнения Шредингера (19.1) мы получили два уравнения. Левая сторона равенства (19.6) даст нам так называемое радиальное уравнение для радиальной функции  $R(r)$ :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) - \frac{I}{r^2} \right] R = 0 \quad (19.7)$$

Функция  $Y(q, j)$  называется сферической и для нее получается уравнение из правой части (19.6), которое мы также приравняем к константе  $I$ , и после элементарных преобразований получим следующее уравнение:

$$\frac{1}{\sin q} \frac{\partial}{\partial q} \left( \sin q \frac{\partial Y}{\partial q} \right) + \frac{1}{\sin^2 q} \frac{\partial^2 Y}{\partial j^2} + I Y = 0. \quad (19.8)$$

Уравнение (19.7) зависит от вида потенциальной функции  $U(r)$ , поэтому это уравнение необходимо решать каждый раз заново, если изменяется вид потенциальной функции. Иначе обстоит дело с уравнением (19.8). Его решение не зависит от вида потенциальной функции  $U(r)$ , поэтому его решение будет справедливым для всех задач с полем центральной симметрии. Вместе с тем, уравнение (19.8) позволяет произвести дальнейшее разделение переменных.

Действительно, представим сферическую функцию  $Y(q, j)$  в следующем виде:

$$Y(q, j) = P(q) \cdot \Phi(j). \quad (19.9)$$

Обозначая постоянную разделения через  $m^2$ , для функций  $P(q)$  и  $\Phi(j)$  получаем следующие два уравнения :

$$\frac{d^2\Phi}{dj^2} + m^2\Phi = 0 \quad (19.10)$$

и

$$\frac{1}{\sin q} \frac{d}{dq} \left( \sin q \frac{dP}{dq} \right) + \left( 1 - \frac{m^2}{\sin^2 q} \right) P = 0. \quad (19.11)$$

Рассмотрим уравнение (19.10). Убедимся, что его решение имеет вид  $\Phi(j) = C \cdot \exp(imj)$ . Для этого подставим его в уравнение (19.10):

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Phi}{dj^2} &= \frac{d}{dj} \left( \frac{d\Phi}{dj} \right) = \frac{d}{dj} (Cime^{imj}) = C \cdot im \frac{d}{dj} e^{imj} = \\ &= C \cdot im \cdot im \cdot e^{imj} = -Cm^2 \cdot e^{imj} = -m^2\Phi. \end{aligned}$$

Следовательно, уравнение вырождается в тождество:  $0=0$ . Легко убедиться, что функция  $\Phi(j)$  обладает периодичностью с периодом  $2p$ :  $\Phi(j) = \Phi(j + 2p)$ . Для этого достаточно воспользоваться формулой Эйлера  $\exp(im \cdot 2p) = \cos(2pm) + i \sin(2pm)$ . Постоянный множитель  $m$  обязан быть целым числом. Учитывая, что уравнение (19.10) является дифференциальным уравнением второго порядка, мы получим полное решение этого уравнения, если потребуем, чтобы постоянная  $m$  принимала значения  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Постоянную  $C$  можно определить из условия норми-

ровки:

$$\int_0^{2p} |\Phi|^2 dj = 1 \quad \text{или}$$

$$\int_0^{2p} \Phi^* \cdot \Phi dj = \int_0^{2p} C e^{imj} \cdot C e^{-imj} dj = C^2 \int_0^{2p} dj = C^2 \cdot 2p = 1$$

откуда

$$C = \frac{1}{\sqrt{2p}}. \quad (19.12)$$

Итак, решением уравнения (19.11) является функция

$$\Phi(j) = \frac{1}{\sqrt{2p}} \exp(imj). \quad (19.13)$$

Рассмотрим теперь уравнение (19.11). Сделаем замену  $\cos q = a$ , и после элементарных действий придадим уравнению (19.11) следующий вид:

$$\frac{d}{da} \left[ (1-a^2) \frac{dP}{da} \right] + \left[ l - \frac{m^2}{1-a^2} \right] P = 0. \quad (19.14)$$

Функция  $P(a)$ , называемая присоединенным полиномом Лежандра, должна быть непрерывной и конечной при всех значениях угла  $q$ . Как показывается в теории дифференциальных уравнений, это возможно лишь при условии, что

$$l = l(l+1). \quad (19.15)$$

где  $l \geq 0$  и целое число

Решением уравнения (19.14) является функция

$$P_l^m(a) = \frac{1}{2^l l!} (1-a^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{da^{l+m}} (a^2-1)^l, \quad (19.16)$$

при этом при заданном  $l$  число  $m$  может принимать лишь  $(2l+1)$  значения:

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, 2, \dots, l-1, l. \quad (19.17)$$

Условие нормировки исходной функции  $\int |\Psi|^2 dt = 1$  заменяется двумя условиями нормировки:

$$\int_0^\infty R^* R r^2 dr = 1 \quad \text{и} \quad \int_0^p \sin q dq \int_0^{2p} Y^* Y dj = 1. \quad (19.18)$$

## 20. Интегралы движения в поле центральной симметрии

Классической величине-моменту количества движения, в квантовой механике сопоставляется оператор момента количества движения  $\hat{M}$ . Найдем правила коммутации для компонент этого оператора. Рассмотрим коммутатор  $\hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x$ :

$$\begin{aligned}
\hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x &= \\
= (-i\hbar)^2 \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) - (-i\hbar)^2 \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) &= \\
= (-i\hbar)^2 \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) &= i\hbar \hat{M}_z. \tag{20.1}
\end{aligned}$$

Совершая циклическую перестановку индексов, можно получить еще два соотношения:

$$\begin{aligned}
\hat{M}_y \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}_y &= i\hbar \hat{M}_x, \\
\hat{M}_z \hat{M}_x - \hat{M}_x \hat{M}_z &= i\hbar \hat{M}_y. \tag{20.2}
\end{aligned}$$

Перестановочные соотношения (20.1) и (20.2) утверждают, что в одном опыте все три проекции момента количества движения определить нельзя. Введем оператор квадрата момента количества движения :

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2. \tag{20.3}$$

Поскольку мы рассматриваем центрально-симметричное поле, то целесообразно перейти к сферическим координатам, что можно сделать, используя формулы перехода:

$$\begin{aligned}
x &= r \sin \theta \cos \varphi, \\
y &= r \sin \theta \sin \varphi, \\
z &= r \cos \theta. \tag{20.4}
\end{aligned}$$

Соответственно, в сферических координатах оператор момента количества движения и его компоненты запишутся так:

$$\begin{aligned}
\hat{M}_x &= -i\hbar \left( \sin j \frac{\partial}{\partial q} + \operatorname{ctg} q \cos j \frac{\partial}{\partial j} \right) \\
\hat{M}_y &= -i\hbar \left( \cos j \frac{\partial}{\partial q} - \operatorname{ctg} q \sin j \frac{\partial}{\partial j} \right) \\
\hat{M}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial j}. \\
\hat{M}^2 &= -\hbar^2 \Delta_{q,j}. \tag{20.5}
\end{aligned}$$

Лапласиан  $\Delta_{q,j}$  был введен нами ранее чисто формально так:

$$\Delta_{q,j} = \frac{1}{\sin q} \frac{\partial}{\partial q} \sin q \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{\sin^2 q} \frac{\partial^2}{\partial j^2}. \quad (19.3)$$

Но теперь мы видим, что он связан с квадратом оператора момента количества движения. Легко убедиться, что с оператором  $\hat{M}^2$  коммутирует каждая проекция оператора  $\hat{M}$ . А это означает, что в одном опыте можно одновременно определить две физические величины  $M^2$  и, например,  $M_z$ , так как операторы, соответствующие этим величинам, коммутируют друг с другом:

$$\hat{M}^2 \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}^2 = 0.$$

Для каждого оператора можно составить операторное уравнение. Составим такие уравнения для операторов  $\hat{M}_z$  и  $\hat{M}^2$ :

$$\hat{M}_z \Phi = M_z \Phi \text{ или } -i\hbar \frac{\partial}{\partial j} \Phi = M_z \Phi, \quad (20.6)$$

его решением является функция

$$\Phi(j) = \frac{1}{\sqrt{2p}} \exp(imj), \quad (20.7)$$

где  $m = \frac{M_z}{\hbar}$  - целое число, принимающее значения  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , откуда

$$M_z = m\hbar. \quad (20.8)$$

Равенство (20.8) указывает, что проекция момента количества движения на произвольное направление (направление оси Oz – произвольное) принимает дискретные значения. При этом проекции на две другие оси определенных значений иметь не могут. Вместе с тем, подчеркнем, что полученный результат (20.8) не связан непосредственно с характером поля, его симметрией. Это следует из того, что уравнение (19.8) не зависит от потенциальной функции  $U$ , определяющей характер поля, его симметрию.

Теперь займемся уравнением для квадрата момента количества движения. В операторном виде уравнение запишется стандартно:

$$\hat{M}^2 Y(q, j) = M^2 Y(q, j), \text{ или } -\hbar^2 \Delta_{q,j} Y(q, j) = M^2 Y(q, j). \quad (20.9)$$

где оператор  $\Delta_{q,j}$  дается формулой (19.3).

Если обе стороны уравнения (20.9) разделить на  $-\mathbf{h}^2$ , то уравнение (20.9) принимает вид уравнения (19.8), которое имеет решение при  $l = l(l+1)$ . Таким образом мы получаем для квадрата момента импульса следующее соотношение:

$$M^2 = \mathbf{h}^2 l(l+1). \quad (20.10)$$

Все, что было сказано выше относительно проекции момента количества движения, справедливо и относительно квадрата момента импульса: их квантование зависит не от симметрии поля, а обусловлено корпускулярно-волновым дуализмом частиц микромира.

Установив свойства физических величин-квадрата момента импульса и его проекции на некоторое направление - займемся нахождением интегралов движения в поле центральной симметрии.

Вспомним, какая величина называется интегралом движения. Было показано, что физическая величина является интегралом движения, если частная производная от ее оператора по времени равна нулю и сам оператор этой величины коммутирует с оператором Гамильтона. Проверим выполнимость всех этих требований, для чего представим оператор кинетической энергии частицы в поле центральной симметрии в следующем виде:

$$\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}^2}{2m} = -\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \Delta = -\frac{\mathbf{h}}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \frac{1}{r^2} \Delta_{q,j}. \quad (20.11)$$

Учитывая вид оператора квадрата момента импульса (20.5), можно оператор кинетической энергии записать так:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_r + \frac{\mathcal{M}^2}{2mr}, \quad (20.12)$$

где  $\mathcal{E}_r$  следует назвать оператором кинетической энергии радиального движения.

Таким образом, гамильтониан движения частицы в поле центральной симметрии вида  $U(r)$  может быть представлен так:

$$\mathcal{H} = \mathcal{E}_r + \frac{\mathcal{M}^2}{2mr^2} + U(r). \quad (20.13)$$

Принимая во внимание, что операторы  $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z, \hat{M}^2$  зависят только от угловых переменных и, следовательно, коммутируют с операторами, зависящими только от  $r$ , а также, что операторы  $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$  коммутируют с оператором  $\hat{M}^2$ , мы получаем, что все эти операторы коммутируют с гамильтонианом  $\hat{H}$ . И поскольку эти операторы не зависят от времени, то выполняются условия для установления интегралов движения. Учитывая некоммутативность между собой проекций момента импульса, устанавливаем, что одновременно измеримыми интегралами движения будут полная энергия системы (определяемая оператором Гамильтона  $\hat{H}$ ), квадрат момента импульса (определяемый оператором  $\hat{M}^2$ ) и одна из проекций момента импульса, например  $M_z$  (выбор этой проекции обусловлен “простым” видом оператора  $\hat{M}_z$  по сравнению с видом двух других проекций  $\hat{M}_x$  и  $\hat{M}_y$ , см.(20.5)).

Рассмотрим вопрос о четности волновых функций, описывающих движение частицы в центрально-симметричном поле. Ранее мы решали вопрос о четности или не четности волновой функции в зависимости от того, остается она неизменной или меняет знак при совершении операции инверсии, т.е. замены координат

$$x \rightarrow (-x), y \rightarrow (-y), z \rightarrow (-z).$$

При переходе к сферической системе координат эта операция сводится к следующим заменам:  $q \rightarrow (p - q), j \rightarrow (j + p)$  при неизменном  $r$ .

Таким образом, четность волновой функции  $\Psi(r, q, j)$  совпадает с четностью шаровой функции

$$Y(q, j) = P(q)\Phi(j).$$

Четность же функции

$$\Phi(j) = \frac{1}{\sqrt{2p}} \exp(imj)$$

определяется четностью множителя  $\exp(imj)$ , которая зависит от четности числа  $m$ :

$$\exp[im(\varphi + \pi)] = (-1)^m \exp(im\varphi).$$



Установим, что определяет четность полинома Лежандра  $P_l^m$ . Из формулы (19.16) следует, что четность полинома определяется числом  $(l - m)$ . Это видно непосредственно, если учесть, что множитель  $(1 - a^2)^{\frac{m}{2}}$  является четной функцией относительно изменения знака у  $a = \cos q$ , а четность производной определяется числом

$$[2l - (l + m)] = l - m.$$

Четность произведения двух функций определяется четностью сомножителей. Поскольку четность одного зависит от числа  $m$ , а другого - от числа  $(l - m)$ , то четность произведения совпадает с четностью числа  $m + (l - m) = l$ . Это означает, что четность сферической функции  $Y_l^m(q, j)$  определяется четностью квантового числа  $l$ . Четность полной волновой функции частицы, движущейся в центрально-симметричном поле, совпадает с четностью квантового числа  $l$ . Но это квантовое число связано со значением импульса частицы и называется орбитальным квантовым числом (квантовое число  $m$  называется магнитным квантовым числом), поэтому можно говорить о совпадении четности волновой функции с четностью момента импульса частицы.

Простейшим случаем движения частицы в поле центральной симметрии является движение на неизменном расстоянии от центра. Такая система получила название ротатора. Поскольку  $r = const$ , то можно положить  $U(r) = 0$  и уравнение Шредингера для ротатора принимает вид:

$$\Delta_{q,j} Y_l^m(q, j) + \frac{2ma_0}{\hbar^2} E Y_l^m(q, j) = 0. \quad (20.14)$$

где  $a_0$  — радиус ротатора.

Для значений энергии ротатора получаем следующее выражение:

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} l(l+1) = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1), \quad (20.15)$$

где

$$J = ma_0^2 \text{ — момент инерции ротатора.}$$

Если воспользоваться выражением для нормированной шаровой функции

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \exp(im\varphi) P_l^m(\cos\vartheta), \quad (20.16)$$

то можно рассчитать волновые функции ротатора при различных значениях квантовых чисел. Модель жесткого ротатора используется при рассмотрении состояний молекул.

Например, если  $l = 0$ , тогда  $m = 0$  и  $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ ;

при  $l = 1, m = -1, 0, +1$  и т.д.

Поскольку  $|Y_l^m|^2$  не зависит от угла  $\varphi$ , то распределение плотности вероятности нахождения частицы является аксиально-симметричным (плоское представление распределения плотности вероятности показано на рис. 6.

При подсчете средних значений встречаются интегралы вида

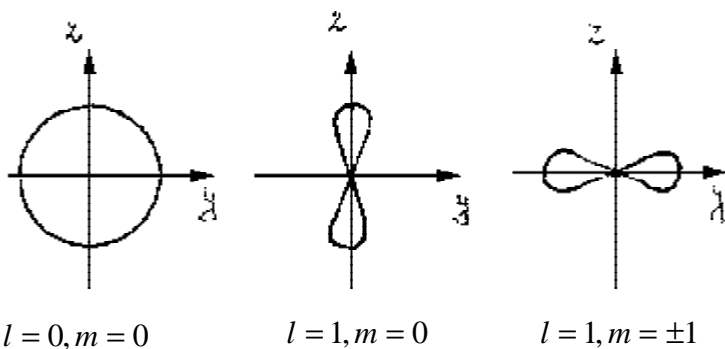


Рис. 6

$$\int e^{-im\varphi + im\varphi} d\varphi,$$

которые отличны от нуля при условии, что

$$m = m' \text{ или } \Delta m = \pm 1,$$

отсюда получаем правила отбора для квантового числа  $m$ :

$$\Delta m = 0, \pm 1.$$

Если квантовое число  $l = 0$ , то говорят, что электрон находится в  $s$ -состоянии, при  $l = 1$  - в  $p$ -состоянии и т.д., соответственно говорят о  $s, p$  и т.д. - электронах.

## 21. Атом водорода и водородоподобные атомы

Атом водорода является простейшей квантово-механической системой, получившей точное решение. Атом водорода состоит из ядра-протона и одного электрона, между которыми действует кулоновская сила притяжения и потенциальная энергия взаимодействия равна

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Масса протона в 1836 раз больше массы электрона, поэтому приближенно его можно считать покоящимся (СО “Протон”). Энергия такой системы из 2-х частиц определяется при решении уравнения для радиальной части волновой функции:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0, \quad (19.7)$$

где для общности заряд ядра взят равным  $Ze$  (как будет у водородоподобных атомов).

Уравнение (19.7) называется радиальным уравнением Шредингера. Форму его записи можно изменить, если сделать подстановку:

$$R(r) = \frac{c(r)}{r}.$$

В результате перехода к новой переменной, мы получим уравнение, которое по форме совпадает с одномерным уравнением Шредингера для движения частицы в поле с эффективным потенциалом

$$U_{\text{эф}} = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}.$$

Неотрицательный член

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

называется *центробежной энергией*. В состоянии  $l = 0$  ( $s$ -состояние) центробежная энергия равна нулю и эффективная потенциальная энергия совпадает в нашей задаче с кулоновской энергией электрона в поле ядра.

Если учесть и движение ядра вокруг общего центра масс ядра и электрона, то в предыдущих формулах необходимо заменить массу электрона на приведенную массу системы двух частиц :

$$m = \frac{mM_{\text{я}}}{m + M_{\text{я}}}.$$

При  $r \rightarrow 0$   $U_{\text{эф}}$  изменяется как функция  $\frac{1}{r^2}$ , на больших расстояниях функция  $U_{\text{эф}}$  изменяется по закону  $\frac{1}{r}$ , находясь в области отрицательных значений энергии. В области потенциальной ямы движение частицы происходит в ограниченной области пространства и поэтому возможны связанные (стационарные) состояния с дискретными значениями энергии.

Временная и угловая часть решения нами уже определена (временная зависимость у всех квантово-механических задач одинакова, угловая зависимость для движения в поле центральной симметрии установлена нами выше), поэтому нам необходимо лишь решить радиальное уравнение (19.7). Эта очень сложная математическая задача, она решается с помощью применения степенных рядов. Поэтому мы приведем лишь результаты расчетов ( а любознательных читателей отсылаем к книгам Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц Квантовая механика, В. В. Мултановский и А. С. Василевский Курс теоретической физики ( квантовая механика) и др.).

Для уровней энергии атома водорода и водородоподобных атомов получается следующее выражение:

$$E_n = - \frac{mZ^2 e^4}{32p^2 e^2 \cdot \mathbf{h}^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \tag{21.1}$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$  - главное квантовое число.

Волновые функции атома водорода и водородоподобных атомов имеют вид:

$$\begin{aligned}
Y_l^m(q, j) &= \sqrt{\frac{2l+1}{4p} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot \exp(imj) P_l^m(\cos q), \\
R_{n,l} &= \left(\frac{Z}{na_o}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{4}{(n-l-1)!(n+l)!}} \cdot \exp\left(-\frac{r}{2}\right) r^l Q_{n-l-1}^{2l+1}(r), \\
r &= \frac{2Z}{n} \frac{r}{a_o}, \quad a_o = \frac{4pe_o \hbar^2}{me^2}, \\
Q_{n-l-1}^{2l+1} &= \exp(r) r^{-2l-1} \frac{d^k}{dr^k} (e^{-r} r^{2l+1+k})
\end{aligned} \tag{21.2}$$

где

$$n = 1, 2, 3, \dots, l = 0, 1, 2, \dots, n-1; \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l; \quad k = n-l-1;$$

$Q_k^{2l}$  - называется полиномом Лагерра.

Уровни энергии  $E_n$  вырождены. Уровню энергии с номером  $n$  принадлежит число состояний, равное

$$\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l m = n^2, \tag{21.3}$$

т.е. имеет место  $n^2$ -кратное вырождение.

Так как  $\int R_{n,l} r R_{n,l} dt \neq 0$  при любых соотношениях между  $n, n'$  это означает, что для главного квантового числа  $n$  правило отбора имеет вид:

$$\Delta n = \text{любое число.} \tag{21.4}$$

## 22. Радиальная и угловая плотности электронного облака в поле центральной симметрии

Плотность вероятности нахождения частицы где-либо в поле центральной симметрии можно определить, составив квадрат модуля полной координатной функции частицы:

$$W = |\Psi(r, q, j)|^2. \tag{22.1}$$

Вероятность же нахождения той же частицы в элементе объема

$$dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \quad (22.2)$$

равна:

$$WdV = r^2 |R(r)|^2 dr \cdot |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi. \quad (22.3)$$

Если выражение (22.3) проинтегрировать по углам, то мы получим выражение, которое можно истолковать как вероятность нахождения частицы в слое между двумя сферами с радиусами  $r, r + dr$ . Обозначим эту вероятность так:

$$Ddr = r^2 |R(r)|^2 \int |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 d\Omega, \quad (22.4)$$

где  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$  – элемент телесного угла.

Выше (21.2) мы записали общий вид радиальной функции  $R(r)$ . Эта функция определяется как значением главного квантового числа  $n$ , так и орбитальным квантовым числом  $l$ . Используя выражения (21.2), можно найти зависимость плотности электронного облака от расстояния до центра атома для различных состояний.

Мы видим, что плотность вероятности обнаружить частицу как вблизи ядра, так и на больших расстояниях от него мала. На конечных расстояниях функция  $W_{n,l}(r)$  обращается в нуль  $n - l - 1$  раз и электронное облако вероятности разбивается на слои.

Вычисление средних расстояний положения частицы приводит к формуле:

$$\bar{r}_{n,l} = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)], \quad (22.5)$$

из которой следует, что это среднее расстояние быстро растет при увеличении главного квантового числа, а при заданном  $n$  убывает с ростом орбитального квантового числа. Резкой границы у атома нет. В состоянии с  $l = n - 1$  вероятность

$$W(r) \sim r^{2n} \exp\left(-\frac{2r}{na_0}\right)$$

и максимум функции  $W(r)$  достигается в точке с  $r_n = a_0 n^2$ . Эти расстояния совпадают с радиусами боровских круговых орбит для атома водорода. Для водородоподобных атомов нужно в соответствующих местах формул ввести множитель  $Z$ , например, радиусы боровских орбит для водородоподобных атомов можно рассчитать по формуле:

$$r_n = \frac{a_0}{Z} n^2. \quad (22.6)$$

Рассмотрим далее угловое распределение электронного облака вероятности. Вероятность обнаружения частицы в пределах элементарного угла  $d\Omega$ , заданного углами  $q, j$ , определяется формулой:

$$d\Omega(\theta, \varphi) = Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$$

Поскольку зависимость функции  $Y_{l,m}$  от угла  $j$  имеет вид  $\exp(imj)$ , то плотность вероятности углового распределения не зависит от угла  $j$ , что говорит об осевой симметрии электронного облака вероятности, одинаковой во всех центрально-симметричных полях.

### 23. Уровни энергии в атоме водорода

Легко обнаружить, что квантово-механические формулы энергетического состояния электрона в атоме водорода совпадают с таковыми, полученными в полу классической (полу квантовой) теории Н.Бора. Однако, интерпретация этих формул принципиально различна, так как эти две теории исходят из разных предпосылок. В теории Бора считалось, что электрон движется по определенной орбите, которая имеет типично классический характер. Специальным постулатом Бор “спасает” свою модель атома, делая “безумное” для того времени предположение, что, находясь на орбите, электрон не излучает энергию, хотя и движется с ускорением. Излучение происходит при переходе электрона с одной орбиты на другую.

При квантово-механическом рассмотрении движения электрона в атоме нельзя говорить о движении по какой-либо орбите, это следует из корпускулярно-волнового дуализма свойств электрона, из соотношения неопределенностей Гейзенберга для координаты и соответствующей проекции импульса  $\Delta x \cdot \Delta p_x \approx \hbar$ . Вместо представления о движении электрона по определенной орбите рассматривается движение, описываемое вол-

новой функцией, при этом говорят о том, что электрон находится в определенном энергетическом состоянии. В теории Бора переход с одной орбиты на другую связан с пространственным перемещением электрона, при квантово-механическом рассмотрении поглощение и излучение энергии не связано с пространственным перемещением, а обусловлено изменением энергетического состояния электрона.

До сих пор мы решали задачу движения электрона в атоме водорода в СО “Ядро”, предполагая, что масса ядра настолько превышает массу электрона (в 1836 раз), что движением ядра в данной задаче можно пренебречь. Эксперимент же указывает, что более точное соответствие опыту получается, если решать задачу в СО “Центр масс”. Тогда, вводя приведенную массу системы

$$m = \frac{m \cdot M}{m + M},$$

мы получим уравнение Шредингера, которое отличается от уравнения (19.7) лишь заменой  $m \rightarrow m$ .

Соответственно и во всех формулах необходимо сделать подобную замену. В частности, для энергии стационарных состояний получим:

$$E_n = -\frac{mZ^2 \cdot e^4}{32p^2 e_0 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{mZ^2 e^4}{32p^2 e_0 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \left(1 - \frac{m}{M}\right)$$

Из формулы следует, что частоты излучения сдвигаются по сравнению с тем рассмотрением, когда мы считаем массу ядра бесконечной. Полученный результат указывает на то, что линии излучения различных изотопов не совпадают. Этот сдвиг спектральных линий называется изотопическим сдвигом.

## 24. Водородоподобные атомы

Водородоподобными атомами являются атомы щелочных металлов, на внешней оболочке которых находится один электрон (примечание: мы не будем специально рассматривать водородоподобные ионы, возникающие при захвате нейтральными атомами дополнительного электрона, теория для них еще более сложна, чем для атомов щелочных металлов). Если в электронной оболочке щелочного металла содержится  $Z$  электронов, то  $Z - 1$  электрон образует замкнутую оболочку инертного газа. Последний валентный электрон легко ионизируется, его можно рассматривать аналогом единственного электрона атома водорода.



Однако, этот внешний “водородоподобный” электрон оказывает поляризующее действие на электроны внутренних оболочек. В силу этого во все рассуждения и формулы, проведенные для атома водорода, необходимо ввести поправки. Так потенциальная энергия внешнего электрона должна будет рассчитываться по следующей более сложной формуле, учитывающей отличие поля атомов щелочных металлов от поля атома водорода:

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r} + \frac{C_1}{r^2} + \frac{C_2}{r^3} + \dots \right) \quad (24.1)$$

Если ограничиться только первой поправкой с коэффициентом  $C_1$ , то после относительно несложных расчетов, можно получить следующий результат: все формулы, полученные для атома водорода сохраняются при условии, что квантовое число  $l$  должно быть заменено на новое квантовое число  $l'$ , которое связано с числом  $l$  следующим равенством:

$$l' = l - C_1 \frac{me^2}{\left( l - \frac{1}{2} \right) \cdot 4\pi e_0 \hbar^2}. \quad (24.2)$$

Соответственно изменится и главное квантовое число  $n$  на  $n' = n + \sigma(l)$ , где поправка равна второму члену в формуле (24.2). Таким образом энергетические состояния атомов щелочных металлов будут определяться формулой:

$$E_{n,l} = -\frac{me^2}{32\pi^2 e_0 \hbar^2} \cdot \frac{1}{[n + s(l)]^2}. \quad (24.3)$$

Излучение происходит в результате перехода оптического электрона с одного энергетического уровня на другой при соблюдении правил отбора:  $\Delta n = \text{любое целое число}$ ,  $\Delta l = \pm 1$  (между  $s \leftrightarrow p$ ,  $p \leftrightarrow d$  и т.д.). Самой интенсивной линией является линия излучения за счет перехода между основным и первым возбужденным состояниями. Эта линия называется резонансной (для лития -  $2s \rightarrow 2p$ ). Поскольку  $\Delta n = \text{любое целое число}$ , то возможны переходы (для лития) из  $2s$  во всевозможные  $mp$  состояния. Соответствующая серия линий называется главной, если  $m = 2, 3, 4, \dots$ ; при переходах  $2p \rightarrow md$ ,  $m = 3, 4, 5, \dots$  серия линий называется

ся диффузной; если совершаются переходы  $2p \rightarrow ms$   $m = 3, 4, 5, \dots$ , то серия линий называется второй побочной или резкой и т.д.

Спектры остальных щелочных металлов имеют аналогичную структуру.

Завершим рассмотрение задачи о движении частицы в поле центральной симметрии “проверкой” выполнимости принципа соответствия, который утверждает, что при определенных условиях (это и устанавливает принцип соответствия) результаты квантово-механического рассмотрения задачи совпадают с результатами классического рассмотрения.

Составим отношение  $\Delta E_{n,n+1} = E_n - E_{n+1}$  к  $E_n$ , учитывая, что квантованное значение энергии электрона в атоме обратно пропорционально квадрату главного квантового числа  $n$ :

$$\frac{\Delta E_{n,n+1}}{E_n} = \frac{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}}{\frac{1}{n^2}} = \frac{2n+1}{(n+1)^2} \approx \frac{2}{n}.$$

При больших значениях квантового числа  $n$  (это мы использовали в предыдущих преобразованиях) рассматриваемая дробь стремиться к нулю.

А так как величина  $E_n$  конечная величина, то полученный результат возможен, если разность  $E_{n,n+1}$  становится бесконечно малой, что возможно при практически непрерывном изменении энергетического состояния электрона. Но это и есть основной признак классичности системы.

## **25. Магнитный момент орбитального движения электрона в атоме**

В полуклассической теории Н. Бора движение электрона в атоме рассматривается классически, т.е. предполагается, что электрон движется по орбите, обладая определенной скоростью. Исходя из классических представлений о связи кругового тока (а движение электрона вокруг ядра можно рассматривать как круговой электрический ток) с его собственным магнитным полем, можно ввести физическую характеристику магнитных свойств электронного тока - орбитальный магнитный момент, определив его следующей формулой:

$$M^{mag} = m_o IS, \quad (25.1)$$

где  $m_o$  – магнитная постоянная вакуума,  $I$  – величина кругового тока,  $S$  – площадь, охваченная контуром кругового тока, направление вектора магнитного момента определяется по “правилу буравчика” (с учетом знака носителя заряда).

В квантовой механике не существует понятия “орбита”, вместо точечного электронного заряда вводится электронное облако вероятности, плотность потока которого определяется по формуле:

$$\mathbf{j}_e = -\frac{i\hbar}{2m_e} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi), \quad (25.2)$$

где знак (-) обусловлен зарядом электрона. Мы ввели индекс у массы, чтобы отличить ее от магнитного квантового числа.

Выберем систему отсчета “Ядро”, в этой СО электронное облако вероятности совершает вращение в центрально-симметричном поле ядра. Поэтому целесообразно выбрать сферическую систему координат. Проекция оператора “набла” на оси сферической системы координат имеют вид:

$$\nabla_r = \frac{\partial}{\partial r}, \quad \nabla_q = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial q}, \quad \nabla_j = \frac{1}{r \sin q} \frac{\partial}{\partial j} \quad (25.3)$$

Формула (25.2) с учетом (25.3) может быть записана в проекциях так:

$$\begin{aligned} j_{e,r} &= -\frac{i\hbar}{2m_e} \left( \Psi_{nlm} \frac{\partial \Psi_{nlm}^*}{\partial r} - \Psi_{nlm}^* \frac{\partial \Psi_{nlm}}{\partial r} \right) \\ j_{e,\theta} &= -\frac{i\hbar}{2m_e r} \left( \Psi_{nlm} \frac{\partial \Psi_{nlm}^*}{\partial \theta} - \Psi_{nlm}^* \frac{\partial \Psi_{nlm}}{\partial \theta} \right) \\ j_{e,\phi} &= -\frac{i\hbar}{2m_e r \sin \theta} \left( \Psi_{nlm} \frac{\partial \Psi_{nlm}^*}{\partial \phi} - \Psi_{nlm}^* \frac{\partial \Psi_{nlm}}{\partial \phi} \right) \end{aligned} \quad (25.4)$$

Ранее мы показали, что волновая функция электрона в поле центральной симметрии имеет вид:

$$\Psi(r, q, j) = R(r)P(q)\Phi(j),$$

причем, функции  $R(r)$  и  $P(q)$  являются вещественными функциями, а

$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2p}} e^{imj}$ . Можно убедиться, что  $j_{e,r} = j_{e,q} = 0$ . Поэтому займемся

анализом проекции  $j_{e,j}$ . Отличие её от нуля означает, что в каждой точке

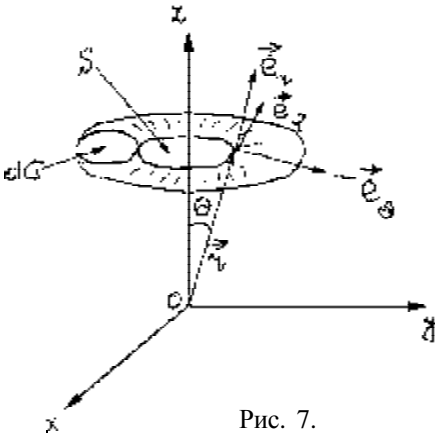


Рис. 7.

объема вокруг ядра поток электронного облака вероятности происходит вдоль орта  $e_j$ , т.е. по широтному кругу в плоскости, перпендикулярной к оси Oz (см. рис. 7). Выше мы определили интегральный магнитный момент кругового тока (25.1). Через выделенную нами площадку  $dS$  будет течь элементарный поток электронного облака вероятности. Поэтому подсчитаем элемент магнитного момента

$$dM^{maz} = m_0 dJS.$$

Рассмотрим элемент потока электронного облака вероятности через элементарную площадку  $dS$ , расположенную перпендикулярно направлению  $j_{e,j}$ :

$$dJ = j_{e,j} \cdot dS, \quad (25.5)$$

где

$$\begin{aligned} j_{e,j} &= -\frac{i\hbar}{2m_e} \left[ \Psi \frac{1}{r \sin q} \frac{\partial}{\partial j} \left( RP \frac{1}{\sqrt{2p}} e^{-imj} \right) - \Psi \cdot \frac{1}{r \sin q} \frac{\partial}{\partial j} RP \frac{1}{\sqrt{2p}} e^{imj} \right] = \\ &= -\frac{i\hbar}{2m_e} \left[ \Psi \frac{1}{r \sin q} RP \frac{1}{\sqrt{2p}} (-im) e^{-imj} - \Psi \cdot \frac{1}{r \sin q} \frac{1}{\sqrt{2p}} RP(im) e^{imj} \right] = \\ &= -\frac{e\hbar m}{m_e r \sin q} |\Psi|^2. \end{aligned}$$

Используя рисунок, определяем величину площади, обметаемой потоком электронной плотности вероятности:  $S = p(r \sin q)^2$ . Тогда

$$\begin{aligned}
M_z &= \int dM_z = \int \mu_0 (j_e)_\phi d\sigma \cdot S = \\
&= -\mu_0 \int \frac{2em\hbar}{2m_e r \sin \Theta} |\Psi|^2 d\sigma \cdot \pi(r \sin \Theta)^2 = \\
&= -\frac{\mu_0 em\hbar}{2m_e} \int |\Psi|^2 dV = -\frac{\mu_0 em\hbar}{2m_e},
\end{aligned}$$

где использовано условие нормировки.

Таким образом, движение электронного облака вероятности вокруг ядра приводит к возникновению магнитного момента. В конечную формулу входит магнитное квантовое число  $m$ , что и определяет его название.

Ранее мы получили выражение для механического момента электрона в атоме:

$$M_z^{Mex} = m\hbar.$$

Составим отношение магнитного и механического моментов:

$$\frac{M_z^{Mag}}{M_z^{Mex}} = -\frac{m_0 e}{2m_e} = \Gamma. \quad (25.6)$$

Это отношение носит название гиромагнитного отношения. Как видим, оно не содержит постоянной Планка. На основании принципа соответствия утверждаем, что оно справедливо как в квантовой, так и в классической физике. Знак “-“ в формуле (25.6) означает, что в орбитальном движении проекции на ось Oz механического и магнитного моментов электрона направлены в противоположные стороны. Наличием орбитального магнитного момента электронного облака вероятности объясняются диамагнитные и парамагнитные свойства атомов. Диамагнитный эффект связан с проявлением явления электромагнитной индукции при помещении атома во внешнее магнитное поле. Он приводит к ослаблению внешнего поля и исчезает при выключении внешнего поля. Этот эффект присущ всем веществам. Но в ряде веществ (парамагнетики и ферромагнетики) он не является преобладающим. При этом в атоме обязательно должно быть четное число электронов, находящихся в основном состоянии. В случае же наличия неспаренных электронов магнитные моменты их не скомпенсированы и вещество проявляет парамагнитный эффект. В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты атомов ориентированы хаотично, парамагнетик не намагничен, при включении внешнего магнитного поля происходит упорядочивание направлений магнитных моментов, которому препятствует внутреннее (тепловое) движение структурных частиц вещества.