

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ГЛАЗОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени В.Г. Короленко»

**ББК 22.314
С20**

В.А. САРАНИН

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Учебное пособие (электронное издание)

Саранин В.А. Основы квантовой механики: Учебное пособие. Электронное издание / В.А. Саранин. – Глазов: ГГПИ, 2008. – 104 с.

В учебном пособии излагается краткий курс лекций по нерелятивистской квантовой механике (теоретическая физика). Курс составлен в соответствии с Государственным стандартом по теоретической физике и с программой, изложенной в учебно-методическом пособии «Технологии и содержание обучения: физические дисциплины» под редакцией В.В. Майера (Глазов: ГГПИ, 2004).

Основой настоящего пособия следует считать переработанное печатное издание: Саранин В.А. Краткий курс квантовой механики: Учебное пособие. – Глазов: ГГПИ, 2001. – 104 с.

Для студентов и преподавателей физико-математических факультетов педагогических институтов (университетов).

© В.А. Саранин, 2008

© Глазовский государственный педагогический институт, 2008

Подписано в печать 22.09.2008. Формат 60x84¹/₁₆. Усл. печ. л. 5,9 Уч.-изд. л. 4,5.
Заказ № 1943 – 2008.

Глазовский государственный педагогический институт
427621, УР, г. Глазов, ул. Первомайская, 25

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.....	4
1.1. Экспериментальные и логические предпосылки квантовой теории. Соотношение квантовой и классической механики	4
1.2. Линейные операторы и их свойства. Операторы квантовой механики.....	10
1.3. Самосопряженные операторы	13
1.4. Принцип суперпозиции. Средние значения. Проблема измерения в квантовой механике.....	15
2. ОБЩИЕ ТЕОРЕМЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.....	18
2.1. Соотношения коммутативности. Принцип и соотношение неопределенностей	18
2.2. Общее уравнение Шредингера. Принцип причинности. Плотность и ток вероятности	21
2.3. Дифференцирование операторов по времени. Законы сохранения. Теорема Эренфеста.....	24
2.4. Элементы теории представлений.....	26
3. ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ	28
3.1. Движение свободной частицы.....	28
3.2. Движение частицы в потенциальной яме.....	30
3.3. Прямоугольный барьер. Туннельный эффект.....	32
3.4. Линейный гармонический осциллятор. Общие свойства одномерного движения	35
4. ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ЦЕНТРАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОМ ПОЛЕ.....	40
4.1. Момент импульса. Жесткий ротатор	40
4.2. Движение электрона в водородоподобном атоме.....	45
4.3. Теория возмущений.....	50
5. ИЗЛУЧЕНИЕ АТОМОВ	52

5.1. Теория нестационарных возмущений. Вероятности переходов.....	52
5.2. Типы переходов электронов в атоме. Коэффициенты Эйнштейна. Вывод формулы планка	57
5.3. Правила отбора. Спектр излучения атома водорода	60
6. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ	63
6.1. Орбитальный магнитный момент атома.....	63
6.2. Гипотеза спина. Опыт Штерна-Герлаха	65
6.3. Спин-орбитальное взаимодействие. Векторная модель атома.....	70
6.4. Сложный и простой эффекты Зеемана	75
7. ТЕОРИЯ АТОМОВ СО МНОГИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ	80
7.1. Принцип тождественности микрочастиц и его следствия	80
7.2. Теория периодической системы элементов. Векторные модели многоэлектронных атомов.....	92
7.3. Теория молекулы водорода	97

1. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

1.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ. СООТНОШЕНИЕ КВАНТОВОЙ И КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

К началу 20-го века физика считалась практически законченной наукой и в ней оставалось всего несколько нерешенных фундаментальных проблем. К числу таких проблем относилась и проблема существования равновесного теплового излучения. Согласно классической электродинамике электрон, движущийся вокруг ядра с центростремительным ускорением, должен непрерывно излучать энергию и, в конце концов, упасть на ядро. Другими словами, все вещество должно было остыть, а вся тепловая энергия должна была перейти в энергию излучения. Однако атомы существовали, а нагретое тело могло находиться в равновесии с собственным электромагнитным излучением. Представим себе теплоизолированное тело с полостью (рис.1). Внутри полости будет существовать равновесное тепловое излучение. При этом температура тела и объемная плотность энергии излучения будут оставаться постоянными. Для объяснения существования равновесного теплового излучения М. Планк вынужден был предположить, что атомы излучают свет порциями – квантами, причем размер каждой порции пропорционален частоте излучения:

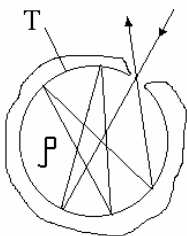


Рис. 1

$$\varepsilon = h\nu. \quad (1.1)$$

Коэффициент пропорциональности h впоследствии получил название постоянной Планка, а квант электромагнитного поля стал называться γ -квантом или фотоном. Используя это предположение и некоторые другие, Планк вывел формулу для спектральной плотности энергии равновесного теплового излучения (формула Планка), которая достаточно хорошо согласовывалась с данными эксперимента:

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.2)$$

С этого момента началось развитие квантовой теории. Так, А. Эйнштейн предложил объяснение явления внешнего фотоэффекта на основе квантов электромагнитного излучения. Напомним, что явление внешнего фотоэффекта заключается в вылетании электронов с поверхности

металла при падении на поверхность светового пучка. Уравнение Эйнштейна гласит, что один фотон вырывает один электрон, и по закону сохранения энергии имеем

$$h\nu = \frac{m\nu^2}{2} + A. \quad (1.3)$$

Квантовая идея также нашла применение в объяснении эффекта Комптона. Эффект Комптона заключается в рассеянии света на электронах. Если на электрон падает свет с длиной волны λ , то под углом θ можно наблюдать рассеянное излучение с длиной волны λ' , такой, что

$$\lambda' - \lambda = \lambda_K (1 - \cos \theta), \quad \lambda_K = \frac{h}{m_e c}, \quad (1.4)$$

где λ_K – комptonовская длина волны. Формула (1.4) может быть выведена, если рассмотреть акт столкновения одного электрона с одним фотоном. При этом имеет место закон сохранения энергии:

$$h\nu + m_e c^2 = h\nu' + \frac{m_e c^2}{\sqrt{1 - (\nu/c)^2}} \quad (1.5)$$

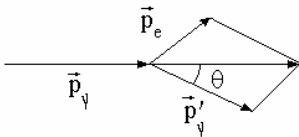


Рис. 2

и закон сохранения импульса (рис. 2).

Как известно, энергия и импульс электромагнитного излучения связаны соотношением $\epsilon = pc$. Если в это соотношение подставить выражение (1.1), то получим

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.6)$$

Де Бройль высказал предположение, что формула (1.6) справедлива не только для частиц излучения (фотонов), но также и для частиц вещества. Другими словами, он предположил, что частицы вещества должны обладать волновыми свойствами, так же как волны можно представить как поток частиц.

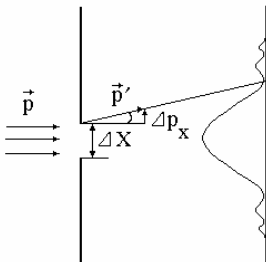


Рис. 3

Это утверждение получило название корпускулярно-волнового дуализма. Утверждение о волновых свойствах частиц нашло подтверждение в опытах, например, Дэвиссона и Джермера, которые исследовали рассеяние электронов монокристаллом никеля и обнаружили при этом дифракционную картину.

Рассмотрим мысленный опыт по дифракции электронов на щели. Пусть на щель

шириной Δx падает однородный пучок электронов (рис. 3). Тогда на экране будет наблюдаться дифракционная картина. Направление на первый дифракционный минимум определяется условием

$$\Delta x \sin \varphi = \lambda . \quad (1.7)$$

Учитывая соотношение де Бройля и тот факт, что из рисунка следует

$$\frac{\Delta p_x}{p} \geq \operatorname{tg} \varphi \approx \sin \varphi , \quad (1.8)$$

получим

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h . \quad (1.9)$$

Смысл этого соотношения заключается в том, что попытка измерить координату летящих электронов с точностью до Δx приводит к появлению неопределенности в импульсе Δp_x . Ниже будет показано, что более точное соотношение между ошибками одновременного измерения координаты и соответствующей проекции импульса имеет вид

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \hbar \equiv \frac{h}{2\pi} . \quad (1.10)$$

Это соотношение называется соотношением неопределенностей Гейзенберга. Оно также означает, что у микрочастиц не может быть определенной траектории движения, так как последняя определяется одновременным заданием координаты и импульса частицы.

Следующий шаг в развитии квантовой теории был сделан Н. Бором. Он построил теорию атома водорода, основываясь на трех постулатах:

1. В атоме у электрона существуют стационарные орбиты, двигаясь по которым, он не излучает.
2. При переходе с одной стационарной орбиты на другую электрон излучает или поглощает квант энергии. При этом имеет место правило частот Бора:

$$h\nu = E_n - E_k , \quad (1.11)$$

k, n – номера стационарных орбит.

3. Правило квантования круговых орбит:

$$m\nu_n r_n = n\hbar . \quad (1.12)$$

Далее, используя классические уравнения движения, Бор определил возможные значения энергии электронов и радиусы стационарных орбит. Теория Бора является непоследовательной – она полуквантовая, полуклассическая. Кроме того, она оказалась неспособной объяснить свойства многоэлектронных атомов, в частности атома гелия. Однако ее положительное значение состоит в том, что она явилась переходным мостиком между классикой и последовательной квантовой теорией, ускорив ее развитие.

Вывод уравнения Шредингера из волнового уравнения

Э. Шредингер решил соединить классическое волновое уравнение и соотношение де Бройля для получения уравнения, описывающего движение микрочастиц. Ниже приводятся примерные выкладки, которыми он руководствовался:

$$\Delta\Psi = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}, \quad (1.13)$$

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot e^{i\omega t}, \quad i = \sqrt{-1}, \quad (1.14)$$

$$\Delta\psi \cdot e^{i\omega t} = -\frac{\omega^2}{v^2} \cdot \psi \cdot e^{i\omega t}, \quad (1.15)$$

$$\Delta\psi + \frac{\omega^2}{v^2} \cdot \psi = 0, \quad \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (1.16)$$

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0, \quad p = \frac{h}{\lambda}, \quad (1.17)$$

$$\Delta\psi + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi = 0, \quad (1.18)$$

$$E = \frac{mv^2}{2} + U(x, y, z) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}), \quad (1.19)$$

$$p^2 = 2m(E - U), \quad (1.20)$$

$$\boxed{\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0} \text{ — уравнение Шредингера.} \quad (1.21)$$

Смысл волновой функции Ψ был выяснен позже. Состоит он в том, что квадрат модуля волновой функции есть плотность вероятности. Тогда выражение

$$|\psi|^2 dV = dW \quad (1.22)$$

представляет собой вероятность того, что при измерении координат частицы мы найдем их заключенными в элементе объема $dV = dx dy dz$.

Для решения уравнения Шредингера во многих случаях требуется знать граничные условия. Эти условия приводят к тому, что решение для Ψ , обладающее физическим смыслом, получается только при некоторых избранных значениях энергии частицы E . Эти значения E , при которых решения существуют или имеются, образуют энергетический спектр.

Соотношение между классической и квантовой механикой

Представим волновую функцию в виде

$$\Psi = \Psi_0 e^{i\varphi(x,y,z,t)} = \Psi_0 e^{i\omega t} e^{\frac{iS}{\hbar}}, \quad \varphi = \frac{S(x,y,z)}{\hbar} + \omega t. \quad (1.23)$$

S – механическое действие частицы. Такой вид функции соответствует произвольной волне. При этом координатная часть волновой функции равна

$$\Psi(x,y,z) = e^{\frac{iS}{\hbar}}. \quad (1.24)$$

Дважды подействуем оператором набла ∇ на правую часть (1.24). Прежде заметим, что

$$\nabla = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z}, \quad \Delta = \nabla^2. \quad (1.25)$$

Далее имеем:

$$\nabla \Psi = \nabla \left(e^{\frac{iS}{\hbar}} \right) = e^{\frac{iS}{\hbar}} \nabla \left(\frac{iS}{\hbar} \right) = e^{\frac{iS}{\hbar}} \cdot \frac{i}{\hbar} \nabla S, \quad (1.26)$$

$$\nabla \left(e^{\frac{iS}{\hbar}} \cdot \frac{i}{\hbar} \nabla S \right) = e^{\frac{iS}{\hbar}} \cdot \frac{i}{\hbar} \nabla^2 S - \frac{1}{\hbar^2} e^{\frac{iS}{\hbar}} (\nabla S)^2 = \Delta \Psi. \quad (1.27)$$

Выразим $\Delta \Psi$ из (1.21) и подставим в (1.27):

$$\frac{i}{\hbar} \Delta S = \frac{1}{\hbar^2} (\nabla S)^2 - \frac{2m}{\hbar^2} (E - U), \quad (1.28)$$

$$\frac{\hbar}{i} \Delta S + (\nabla S)^2 = 2m(E - U). \quad (1.29)$$

В классической механике известно уравнение Гамильтона-Якоби для действия. Оно имеет следующий вид:

$$(\nabla S)^2 = 2m(E - U) \quad (1.30)$$

и может быть получено из второго закона Ньютона. В механике существует теорема, согласно которой частица движется по такой траектории, что ее действие минимально. Сравним уравнения (1.29) и (1.30). Они отличаются только тем, что в (1.29) стоит добавочное слагаемое, пропорциональное \hbar . Этим слагаемым можно пренебречь в том случае, если оно мало по сравнению с другим слагаемым, входящим в (1.29), то есть когда

$$\frac{\hbar S}{\Delta x^2} \cdot \frac{(\Delta x)^2}{S^2} \ll 1. \quad (1.31)$$

Получаем условие применимости классической механики:

$$\frac{\hbar}{S} \ll 1 \text{ или } S \gg \hbar. \quad (1.32)$$

Полученное условие есть условие применимости к движению частицы законов классической механики. Если оно не выполняется, то движение частицы должно рассматриваться с позиций квантовой механики.

Механическое действие приближенно может быть вычислено так:

$$S = E \cdot t \approx \frac{m\nu^2}{2} \cdot t \approx m\nu \nu t \approx m\nu l. \quad (1.33)$$

Скорость частицы не может быть больше скорости света, поэтому $\max S \sim mcl$. Тогда условие применимости классической механики $mcl \gg \hbar$. Другими словами, если масса частицы велика, то можно пользоваться классической теорией, или если характерное расстояние, проходимое частицей, велико, то тоже можно пользоваться классической теорией.

Пример 1. Рассмотрим электрон, движущийся в атоме.

Характерный размер атома $l \approx 10^{-10}$ м. Далее:

$$m \sim 10^{-30} \text{ кг}, \quad \nu = 10^{-7} \frac{\text{М}}{\text{с}}, \quad S \sim 10^{-33} \text{ Дж}\cdot\text{с}, \quad \hbar \sim 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}, \quad (1.34)$$

то есть $S \sim \hbar$.

Вывод: В этом случае движение электрона необходимо описывать с позиций квантовой механики.

Пример 2. Электрон в камере Вильсона. Размер камеры Вильсона порядка десятков сантиметров $l \sim 0,1 \text{ м} = 10^{-1} \text{ м}$, тогда $S \sim 10^{-23} \gg \hbar$.

Вывод: В этом случае движение электрона можно рассматривать как движение по определенной траектории и применять к нему законы классической физики.

Ситуация в квантовой механике и в классической механике вполне аналогична ситуации в волновой и геометрической оптике. А именно: волновая оптика рассматривает свет как электромагнитную волну. Геометрическая оптика рассматривает распространение света по лучу (аналогично траектории частицы в классической механике):

Волновая оптика	→	Геометрическая оптика
Свет – волны	→	Свет – луч

Квантовая механика	→	Классическая механика
Частица – волна	→	Частица – траектория

Предельный переход от волновой к геометрической оптике справедлив в том случае, если фаза волны велика. Большая фаза соответствует обычно коротким длинам волн.

1.2. ЛИНЕЙНЫЕ ОПЕРАТОРЫ И ИХ СВОЙСТВА. ОПЕРАТОРЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Вообще оператором называется совокупность некоторых правил, согласно которым некоторая функция переводится в другую функцию того же класса. **Пример:** Простейшим оператором является оператор дифференцирования:

$$\frac{d}{dx}(f) = f', \quad f = \sin x, \quad f' = \cos x. \quad (1.35)$$

Из всех возможных операторов будем рассматривать только класс линейных операторов. Оператор называется линейным, если он удовлетворяет следующему соотношению:

$$1. \hat{F}(C_1\psi_1 + C_2\psi_2) = C_1\hat{F}\psi_1 + C_2\hat{F}\psi_2.$$

Другие свойства линейных операторов:

$$2. \hat{F}(C\psi) = C(\hat{F}\psi).$$

$$3. (\hat{F} + \hat{G})\psi = \hat{F}\psi + \hat{G}\psi.$$

$$4. (\hat{F} \cdot \hat{G})\psi = \hat{F}(\hat{G}\psi). \quad \text{Отсюда следует: } \hat{F}(\hat{F}\psi) = \hat{F}^2\psi.$$

5. Если имеет место равенство $\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}$, то такие операторы называются коммутирующими; если нет, то некоммутирующими.

$\hat{F}\hat{G} = -\hat{G}\hat{F}$ – антикоммутирующие операторы.

Пример 1. Операторы дифференцирования по независимым переменным.

$$\hat{F} = \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial}{\partial y} = \hat{G}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} \quad \text{– операторы коммутируют.} \quad (1.36)$$

Пример 2.

$$\hat{F} = \hat{X} = x, \quad \hat{G} = \frac{\partial}{\partial y}, \quad (1.37)$$

$$\hat{F}\hat{G} = x \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{G}\hat{F} = \frac{\partial}{\partial y} x, \quad (1.38)$$

$$\frac{\partial}{\partial y}(x\psi) = x \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad \text{– операторы коммутируют.} \quad (1.39)$$

Примеры некоммутирующих операторов:

$$\hat{G} = \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{F} = x, \quad (1.40)$$

$$\hat{F}\hat{G} = x \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{G}\hat{F} = \frac{\partial}{\partial x} x. \quad (1.41)$$

$$x \frac{\partial \psi}{\partial x} \neq \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) = \psi + x \frac{\partial \psi}{\partial x} \text{ – операторы не коммутируют.} \quad (1.42)$$

Изображение физических величин операторами

Запишем уравнение Шредингера и преобразуем его следующим образом:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(\vec{r}))\psi = 0, \quad \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi - U\psi = -E\psi, \quad (1.43)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \right) \psi = E\psi, \quad \hat{H}\psi = E\psi, \quad (1.44)$$

$$\boxed{\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})} \text{ – оператор Гамильтона.} \quad (1.45)$$

В классической механике существуют уравнения, подобные второму уравнению (1.44). В частности, в тех случаях, когда движение частицы происходит с сохранением ее полной энергии, функция Гамильтона равна полной энергии частицы: $H = E$. В квантовой механике роль функции Гамильтона играет оператор Гамильтона \hat{H} . Оператор Гамильтона – это оператор полной энергии. Квантовую механику можно математически сформулировать подобно классической, заменив физические величины операторами. Сами же операторы должны действовать на волновую функцию. Запишем полную энергию частицы:

$$E = \frac{mv^2}{2} + U(\vec{r}) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}) = H. \quad (1.46)$$

Сравнивая полученное равенство с (1.45), перейдем от величин к операторам:

$$p^2 \xrightarrow{\text{опер.}} -\hbar^2 \nabla^2, \quad \boxed{\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla}, \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \underbrace{\left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right)}_{\nabla}. \quad (1.47)$$

В координатном представлении (см. раздел 2.4) операторами независимых переменных x, y, z , а также их функций, в том числе потенциальной энергии, являются сами эти величины:

$$\hat{x} = x, \quad \hat{y} = y, \quad \hat{z} = z, \quad \hat{U} = U. \quad (1.48)$$

Оператор момента количества движения или момента импульса можно составить так:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}, \quad \hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}, \quad \vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}, \quad (1.49)$$

$$\boxed{\hat{L} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \nabla}. \quad (1.50)$$

Собственные функции и собственные значения

В некоторых случаях имеет место соотношение

$$\hat{F}\psi = \lambda\psi, \quad \lambda = \text{const}. \quad (1.51)$$

Например:

$$\frac{d^2}{dx^2}(\cos 2x) = -4(\cos 2x).$$

Если такое равенство имеет место, то ψ называется собственной функцией оператора \hat{F} , а λ – собственным значением оператора \hat{F} , принадлежащим данной собственной функции. Однако в квантовой механике функция ψ , удовлетворяющая такому равенству, является собственной только в том случае, если она удовлетворяет еще и стандартным условиям:

1. Определена для всех допустимых значений аргумента.
2. Непрерывна всюду.
3. Ограничена.
4. Однозначна.
5. Квадратично интегрируема.

Совокупность всех собственных значений λ образует спектр собственных значений. Спектр может быть непрерывным (continuum) или дискретным (счетное множество). В случае дискретного спектра все значения λ можно пронумеровать. Соответственно можно пронумеровать собственные функции. Может оказаться, что одному и тому же собственному значению соответствует несколько собственных функций. В этом случае спектр называется **вырожденным**. Число собственных функций, принадлежащих одному и тому же собственному значению, называется **кратностью вырождения**.

1.3. САМОСОПРЯЖЕННЫЕ ОПЕРАТОРЫ

В квантовой механике большое значение имеет понятие самосопряженных операторов. Рассмотрим интеграл:

$$\int \psi^* \hat{F} \psi dx = \int (\hat{F} \psi)^* \psi dx, \quad (1.52)$$

dx – элемент объема пространства. Здесь над оператором \hat{F} проделаны две операции – транспонирования и комплексного сопряжения. Если такое равенство выполняется, то оператор \hat{F} называется **самосопряженным или эрмитовым**.

Теорема 1: Все собственные значения самосопряженного оператора – действительные числа.

Доказательство:

Пусть имеет место следующее соотношение:

$$\hat{F} \psi = \lambda \psi. \quad (1.53)$$

Составим квадратичную форму:

$$\int \psi^* \hat{F} \psi dx = \int \lambda \psi^* \psi dx = \lambda \int |\psi|^2 dx. \quad (1.54)$$

Применим определение самосопряженного оператора:

$$\int \psi^* \hat{F} \psi dx = \int (\hat{F} \psi)^* \psi dx = \int (\lambda \psi)^* \psi dx = \lambda^* \int |\psi|^2 dx, \quad (1.55)$$

$$\lambda \int |\psi|^2 dx = \lambda^* \int |\psi|^2 dx \Rightarrow \lambda = \lambda^*. \quad (1.56)$$

Последнее равенство означает, что λ – действительное число, а его величина равна собственному значению самосопряженного оператора.

Определение: Две функции ψ_m и ψ_n называются ортогональными, если справедливо равенство

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = 0. \quad (1.57)$$

Теорема 2: Если самосопряженный оператор имеет дискретный невырожденный спектр, то все его собственные функции взаимно ортогональны.

Доказательство:

Пусть ψ_m и ψ_n – собственные функции оператора \hat{F} , принадлежащие разным собственным значениям. Тогда справедливо

$$\hat{F} \psi_m = \lambda_m \psi_m, \quad (1.58)$$

$$\hat{F} \psi_n = \lambda_n \psi_n. \quad (1.59)$$

Составим квадратичную форму:

$$\int \psi_m^* \hat{F} \psi_n dx = \lambda_n \int \psi_m^* \psi_n dx. \quad (1.60)$$

Далее выполним следующие преобразования:

$$\int \Psi_m^* \hat{F} \Psi_n dx = \int (\hat{F} \Psi_m)^* \Psi_n dx = \lambda_m \int \Psi_m^* \Psi_n dx, \quad (1.61)$$

$$\lambda_n \int \Psi_m^* \Psi_n dx = \lambda_m \int \Psi_m^* \Psi_n dx, \quad (1.62)$$

$$(\lambda_n - \lambda_m) \int \Psi_m^* \Psi_n dx = 0, \quad \lambda_n \neq \lambda_m \Rightarrow \int \Psi_m^* \Psi_n dx = 0. \quad (1.63)$$

В случае вырожденного спектра условие ортогональности может быть нарушено. Однако специальным приемом можно построить собственные функции, которые будут все взаимно ортогональны.

Определение: Функция Ψ_n называется нормированной, если она удовлетворяет следующему соотношению:

$$\int |\Psi_n|^2 dx = 1. \quad (1.64)$$

Определение: Система собственных функций некоторого оператора называется ортонормированной, если все функции взаимно ортогональны и нормированы.

Определение: Набор собственных функций считается полным, если любую функцию Ψ того же класса можно представить в виде ряда

$$\Psi = \sum_{k=1}^N C_k \Psi_k. \quad (1.65)$$

Пример. Рассмотрим оператор: $\hat{F} = \frac{1}{i} \frac{d}{dx}$. Покажем, что этот оператор является самосопряженным. Для этого рассмотрим квадратичную форму $\int \Psi^* \hat{F} \Psi dx$. Преобразуем этот интеграл, интегрируя по частям:

$$J = \frac{1}{i} \Psi^* \varphi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \frac{1}{i} \frac{d\Psi^*}{dx} \varphi dx = \int \left(\frac{1}{i} \frac{d\Psi}{dx} \right)^* \varphi dx. \quad (1.66)$$

Что и требовалось доказать (обращение в нуль функций на бесконечности есть одно из стандартных условий).

Теорема 3: Если \hat{F} и \hat{G} – самосопряженные коммутирующие операторы, то их произведение $\hat{F} \cdot \hat{G}$ – самосопряженный оператор. (Доказательство самостоятельно).

Следствие: Квадрат любого самосопряженного оператора есть самосопряженный оператор. Пример: $\hat{F}^2 = -\frac{d^2}{dx^2}$ – оператор самосопряженный.

**1.4. ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ. СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ.
ПРОБЛЕМА ИЗМЕРЕНИЯ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ**

Как известно, в квантовой механике каждой динамической переменной можно поставить в соответствие некоторый оператор. При этом динамическая переменная может являться собственным значением этого оператора. Динамическая переменная – величина, измеряемая на опыте. Например, уравнение Шредингера: $\hat{H}\Psi = E\Psi$, \hat{H} – оператор Гамильтона, E – полная энергия – динамическая переменная, Ψ – соответствующая ей волновая функция. Аналогично: $\hat{p}_x\Psi = p_x\Psi$.

Волновая функция описывает состояние частицы или системы. Каждой конкретной функции соответствует конкретное состояние. Напомним, что смысл волновой функции состоит в том, что для некоторого состояния $|\Psi|^2 dx = dW$ – есть вероятность того, что при измерении координат частицы найдем их в интервале dx . Полная вероятность должна быть равна единице:

$$W = 1 = \int |\Psi|^2 dx, \quad (\text{интеграл по всему пространству}). \quad (1.67)$$

Условие равенства 1 полной вероятности и есть **условие нормировки** функции Ψ .

Принцип суперпозиции заключается в том, что если система может находиться в состоянии, которое описывается волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_2 , то она может находиться и в состоянии Ψ_{12} , причем:

$$\Psi_{12} = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$$

или в общем случае

$$\Psi = \sum_k C_k \Psi_k. \quad (1.68)$$

Поскольку Ψ – функция, описывающая состояние системы, связана с вероятностью, то ясно, что физические величины, характеризующие состояние системы, также должны принимать свои значения с определенной вероятностью. То есть в квантовой механике при измерении некоторой физической величины с различной вероятностью могут получаться различные значения, несмотря на то, что система находится в одном и том же конкретном состоянии. Следовательно, можно говорить о средних значениях физических величин в определенном состоянии системы.

Если вероятность найти частицу в интервале dx равна dW , то $\bar{x} = \int x dW$ представляет собой среднее значение \bar{x} :

$$\bar{x} = \int x \psi^* \psi dx = \int \psi^* \hat{X} \psi dx. \quad (1.69)$$

Для любой другой физической величины ее среднее значение вычисляется по формуле

$$\boxed{\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi dx}. \quad (1.70)$$

Здесь волновая функция считается нормированной.

Теорема 4: Если система находится в состоянии Ψ_k , причем Ψ_k является собственной функцией оператора \hat{F} , то при измерении динамической переменной, соответствующей оператору \hat{F} , будет получаться с достоверностью собственное значение f_k , принадлежащее собственной функции Ψ_k . $\hat{F}\Psi_k = f_k\Psi_k$ – собственное состояние. f_k – динамическая переменная, соответствующая оператору \hat{F} . Если f_k есть достоверная величина, то $\bar{f}_k = f_k$.

Доказательство:

$$\bar{f}_k = \int \Psi_k^* \hat{F} \Psi_k dx = \int \Psi_k^* f_k \Psi_k dx = f_k \int |\Psi_k|^2 dx = f_k. \quad (1.71)$$

Рассмотрим систему, которая находится в состоянии, описываемом функцией Ψ , причем Ψ не является собственной функцией оператора \hat{F} . Допустим также, что оператор \hat{F} имеет дискретный спектр с полным набором собственных функций $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$, тогда согласно принципу суперпозиции состояние Ψ можно представить суперпозицией собственных состояний:

$$\Psi = \sum_{k=1}^n C_k \Psi_k. \quad (1.72)$$

Зададимся вопросом, какое значение будет иметь динамическая переменная f при ее измерении в состоянии Ψ . Для этого вычислим среднее значение величины f :

$$\begin{aligned} \bar{f} &= \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx = \\ &= \int (C_1^* \Psi_1^* + C_2^* \Psi_2^* + \dots) \hat{F} (C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \dots) dx = \\ &= \int (C_1^* \Psi_1^* + C_2^* \Psi_2^* + \dots) (C_1 f_1 \Psi_1 + C_2 f_2 \Psi_2 + \dots) dx = \\ &= \int |C_1|^2 |\Psi_1|^2 f_1 dx + \int C_1^* C_2 f_2 \Psi_1^* \Psi_2 dx + \int |C_2|^2 |\Psi_2|^2 f_2 dx \dots, \quad (1.73) \end{aligned}$$

$$\Psi^* = \sum C_k^* \Psi_k^*, \quad C_k, f_k - const.$$

В силу нормировки и ортогональности волновых функций имеем

$$\int |\Psi_k|^2 dx = 1, \quad \int \Psi_l^* \Psi_k dx = 0, \quad k \neq l. \quad (1.74)$$

Поэтому

$$\bar{f} = f_1 |C_1|^2 + f_2 |C_2|^2 + f_3 |C_3|^2 + \dots \quad (1.75)$$

Из полученного выражения видно, что коэффициенты $|C_k|^2$ представляют собой не что иное, как вероятность того, что динамическая переменная может иметь значение f_k . При этом

$$\int |\Psi|^2 dx = 1 \Rightarrow \sum |C_k|^2 = 1. \quad (1.76)$$

В классической механике, например при движении шарика в поле тяжести, меняется высота h , следовательно, меняется потенциальная энергия U : $0 \leq U \leq mgh$. То есть при измерении потенциальной энергии шарика можно найти любое ее значение, заключенное в указанном интервале.

Из полученных выше соотношений следует, что в квантовой механике при измерении величины f будут определяться значения, принадлежащие только спектру оператора \hat{F} , то есть собственные значения, и никакие промежуточные значения не могут быть получены при измерении. При этом в результате многих измерений формируется среднее значение измеряемой величины в соответствии с формулой (1.75). Если же система находится в k -м собственном состоянии, то при каждом измерении с достоверностью будет определяться собственное значение f_k .

2. ОБЩИЕ ТЕОРЕМЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

2.1. СООТНОШЕНИЯ КОММУТАТИВНОСТИ. ПРИНЦИП И СООТНОШЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ

Из общих положений квантовой механики, в частности из постулата о наличии волновых свойств у частиц, следует, что в некоторых случаях две физические величины не могут быть измерены одновременно сколь угодно точно.

Спрашивается, в каком случае две физические величины могут иметь одновременно строго определенные значения? Пусть будут две такие физические величины f и g . Если одна из них имеет определенное значение, то она является собственным значением:

$$\hat{F}\Psi = f\Psi. \quad (2.1)$$

Ψ – является собственной функцией, f – собственное значение. Также и g должно быть собственным значением в состоянии Ψ' :

$$\hat{G}\Psi' = g\Psi'. \quad (2.2)$$

Поскольку состояние должно быть одно, следовательно,

$$\Psi = \alpha\Psi', \quad \alpha = const. \quad (2.3)$$

Теорема 1: Постоянный множитель у волновой функции не меняет состояние системы.

Доказательство:

Среднее значение величины равно $\bar{f} = \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx$. Вычислим среднее значение, когда Ψ меняется на Ψ' (при этом Ψ' не нормирована) и $\Psi = \alpha\Psi'$:

$$\bar{f} = \frac{\int \Psi'^* \hat{F} \Psi' dx}{\int |\Psi'|^2 dx} = \frac{\frac{1}{\alpha^2} \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx}{\frac{1}{\alpha^2} \int |\Psi|^2 dx} = \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx. \quad (2.4)$$

Вывод: Две физические величины одновременно имеют определенные значения, если их операторы имеют общую волновую функцию.

Теорема 2: Если два оператора \hat{F} , \hat{G} имеют общую собственную функцию Ψ , то они коммутируют.

Доказательство:

По условию теоремы имеем

$$\hat{G}\Psi = g\Psi, \quad \hat{F}\Psi = f\Psi. \quad (2.5)$$

Тогда

$$\hat{G}\hat{F}\Psi = f\hat{G}\Psi = fg\Psi, \quad (2.6)$$

$$\hat{F}\hat{G}\Psi = g\hat{F}\Psi = gf\Psi = fg\Psi, \quad (2.7)$$

$$\hat{G}\hat{F} = \hat{F}\hat{G}, \quad (2.8)$$

что и требовалось доказать.

Докажем обратную теорему:

Если операторы коммутируют, то они имеют общую собственную функцию.

Доказательство:

Допустим, что Ψ – собственная функция \hat{F} , а \hat{G} – коммутирует с оператором \hat{F} : $\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}$. Тогда

$$\hat{G}\hat{F}\Psi = \hat{G}f\Psi, \quad \hat{F}(\hat{G}\Psi) = f(\hat{G}\Psi), \quad (2.9)$$

но по условию $\hat{F}\Psi = f\Psi$, поэтому если спектр невырожденный, то $\hat{G}\Psi$ от Ψ должен отличаться только постоянным множителем: $\hat{G}\Psi = g\Psi$.

Вывод: Если операторы коммутируют, то соответствующие динамические переменные одновременно измеримы сколь угодно точно.

Примеры:

$$\hat{p}_x \hat{y} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} y = y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \hat{y} \hat{p}_x - \text{операторы коммутируют;}$$

$$\hat{p}_x \hat{x} \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \Psi = \frac{\hbar}{i} \Psi + x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \Rightarrow \frac{\hbar}{i} + \hat{x} \hat{p}_x - \text{операторы не коммутируют.}$$

Определения:

$$\boxed{[\hat{p}_x, \hat{x}] = (\hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x)} - \text{коммутатор,} \quad (2.10)$$

$$\boxed{\{\hat{p}_x, x\} = \frac{i}{\hbar} (\hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x)} - \text{квантовые скобки Пуассона.} \quad (2.11)$$

Если $\{\hat{p}_x, \hat{y}\} = 0$, то операторы коммутируют.

Выясним, какова будет минимальная ошибка при одновременном измерении двух физических величин, операторы которых не коммутируют. Обычно ошибки в математике оцениваются среднеквадратичной ошибкой.

$\sqrt{\Delta x^2} = \sqrt{(x - \bar{x})^2}$ – среднеквадратичная ошибка. При этом:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta x^2} &= \overline{x^2 - 2x\bar{x} + \bar{x}^2} = \overline{x^2} - 2(\bar{x})^2 + (\bar{x})^2 = \overline{x^2} - (\bar{x})^2, \\ \overline{(p_x - \overline{p_x})^2} &= \overline{\Delta p_x^2} = \overline{p_x^2} - (\overline{p_x})^2. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Если иметь в виду некоторую частицу, то всегда можно перейти в такую систему отсчета, в которой $\bar{x} = 0$, $\overline{p_x} = 0$. При таком условии $\overline{x^2} = \overline{\Delta x^2}$, $\overline{p_x^2} = \overline{\Delta p_x^2}$. Для того чтобы установить некоторое соотношение между координатами и импульсом, составим следующую квадратичную форму, которая заведомо неотрицательна:

$$\int \left| \alpha x \psi + \beta \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx \geq 0, \quad \alpha, \beta > 0. \quad (2.13)$$

Далее имеем:

$$\begin{aligned} \left| \alpha x \psi + \beta \frac{d\psi}{dx} \right|^2 &= \left(\alpha x \psi^* + \beta \frac{d\psi^*}{dx} \right) \times \left(\alpha x \psi + \beta \frac{d\psi}{dx} \right) = \\ &= \alpha^2 x^2 |\psi|^2 + \alpha \beta \left(x \psi^* \frac{d\psi}{dx} + x \psi \frac{d\psi^*}{dx} \right) + \beta^2 \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$A = \int x^2 |\psi|^2 dx, \quad B = \int \left(x \psi^* \frac{d\psi}{dx} + x \psi \frac{d\psi^*}{dx} \right) dx, \quad (2.15)$$

$$C = \int \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx,$$

$$\begin{aligned} \alpha^2 A + \alpha \beta B + \beta^2 C \geq 0, \quad D = \beta^2 B^2 - 4\alpha \beta^2 C \leq 0, \\ B^2 \leq 4AC. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Вычислим A, B, C :

$$A = \int \psi^* \hat{X}^2 \psi dx = \overline{x^2}, \quad (2.17)$$

$$B = \int x \frac{d|\Psi|^2}{dx} dx = \left\{ \begin{array}{l} u = x, \quad du = dx \\ dv = \frac{d|\Psi|^2}{dx} dx, v = |\Psi|^2 \end{array} \right\} = x|\Psi|^2 \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int |\Psi|^2 dx = -1 \quad (2.18)$$

$$C = \int \frac{d\Psi^*}{dx} \frac{d\Psi}{dx} dx = \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\Psi^*}{dx} = u, du = \frac{d^2\Psi^*}{dx^2} dx \\ \frac{d\Psi}{dx} dx = dv, v = \Psi \end{array} \right\} =$$

$$= \Psi \frac{d\Psi^*}{dx} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \Psi \frac{d^2\Psi^*}{dx^2} dx = - \int \Psi \frac{d^2\Psi^*}{dx^2} dx, \quad (2.19)$$

$$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2},$$

$$C\hbar^2 = \int \Psi^* \hat{p}_x^2 \Psi dx = \overline{p_x^2}, \quad B^2 \leq 4AC, \quad (2.20)$$

$$1 \leq 4\overline{x^2} \cdot \overline{p_x^2} \frac{1}{\hbar^2}, \quad \overline{x^2} \overline{p_x^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}, \quad (2.21)$$

$$\boxed{\sqrt{\Delta x^2} \cdot \sqrt{\Delta p_x^2} \geq \frac{\hbar}{2}} \text{ — соотношение неопределенностей Гейзенберга.} \quad (2.22)$$

Часто в упрощенном виде его записывают так:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.23)$$

2.2. ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. ПРИНЦИП ПРИЧИННОСТИ. ПЛОТНОСТЬ И ТОК ВЕРОЯТНОСТИ

В общем случае состояние системы в квантовой механике описывается функцией $\Psi(x, y, z, t)$, являющейся функцией от координат и времени (сравните Ψ большое и ψ малое). Для определения этой функции существует общее уравнение Шредингера. Общее уравнение Шредингера можно рассматривать как один из постулатов квантовой механики. Его можно записать в виде

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi} \text{ – общее уравнение Шредингера,} \quad (2.24)$$

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x, y, z, t)} \quad (2.25)$$

В тех случаях, когда потенциальная энергия не зависит от времени и полная энергия частицы сохраняется, Ψ можно представить так:

$$\Psi = \psi(x, y, z)e^{-\frac{iE}{\hbar}t}. \quad (2.26)$$

Подставим это равенство в общее уравнение. Получим

$$i\hbar\psi\left(-\frac{iE}{\hbar}\right)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \hat{H}\psi e^{-\frac{iEt}{\hbar}}, \quad \psi E e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \hat{H}\psi. \quad (2.27)$$

Теперь имеем

$$\boxed{\hat{H}\psi = E\psi} \text{ – стационарное уравнение Шредингера.} \quad (2.28)$$

Итак, общее уравнение Шредингера справедливо во всех случаях. Стационарное уравнение Шредингера справедливо лишь в том случае, если потенциальная энергия не зависит от времени. В этом случае можно записать волновую функцию в виде двух множителей: один зависит от координат, второй – от времени

$$\Psi = \psi(x, y, z)e^{-\frac{iE}{\hbar}t}. \quad (2.29)$$

Такие состояния называются **стационарными**.

Общее уравнение Шредингера является уравнением в частных производных первого порядка по времени и второго порядка по координатам. Для получения его однозначного решения требуется задание начальных и граничных условий. Начальное условие одно, и оно задает волновую функцию в начальный момент времени $\Psi(x, y, z, t = 0) = \Psi_0$. Если такое начальное условие задано, то из решения общего уравнения Шредингера однозначно определяется $\Psi(x, y, z, t)$ при $t > 0$. Таким образом, зная начальное состояние частицы, с помощью общего уравнения Шредингера определяются все ее последующие состояния. Однако при этом каждое состояние характеризуется некоторой вероятностью, пропорциональной $|\Psi|^2$. В этом состоит

принцип причинности в квантовой механике.

Поскольку вероятность распределена по пространству, то может существовать ее пространственный поток. Чтобы найти выражение для него, пределаем следующие преобразования. Общее уравнение Шредингера умножим на Ψ^* и сложим полученное равенство с комплексно сопряженным:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad | \times \Psi^*, \quad (2.30)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \hat{H}\Psi^* \quad | \times \Psi, \quad (2.31)$$

$$i\hbar \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) = \Psi^* \hat{H}\Psi - \Psi \hat{H}\Psi^*, \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (|\Psi|^2) = \frac{1}{i\hbar} \left(-\Psi^* \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + \Psi^* U \Psi + \Psi \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^* - \Psi U \Psi^* \right), \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*), \quad w = |\Psi|^2. \quad (2.34)$$

Для простоты будем считать, что волновая функция зависит от x , но не зависит от y, z . Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= -\frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) - \Psi \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) \right) = \\ &= -\frac{\hbar}{2mi} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left[\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right] - \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (2.35)$$

Обозначим

$$S_x = \frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right). \quad (2.36)$$

Тогда вместо (2.35) можно записать

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial S_x}{\partial x}, \quad (2.37)$$

где S_x – x -проекция **плотности тока вероятности**. В трехмерном случае имеем

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*), \quad \frac{\partial S_x}{\partial x} \rightarrow \text{div} \vec{S}, \quad (2.38)$$

$$\boxed{\frac{\partial w}{\partial t} + \text{div} \vec{S} = 0} \text{ – закон сохранения вероятности.} \quad (2.39)$$

В том случае, когда плотность вероятности не зависит от времени, так что $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$, состояние называется стационарным. Покажем, что в стационарном состоянии волновая функция должна иметь вид

$$\Psi = \psi e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \quad (2.40)$$

Имеем

$$\Psi^* = \psi^* e^{\frac{iEt}{\hbar}}, \quad \Psi \cdot \Psi^* = |\psi|^2 = \text{const}(t), \quad (2.41)$$

следовательно, $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$.

2.3. ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ОПЕРАТОРОВ ПО ВРЕМЕНИ. ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ. ТЕОРЕМА ЭРЕНФЕСТА

Чтобы среднее значение физической величины не теряло физического смысла, необходимо выполнение равенства: $\dot{\bar{f}} = \bar{\dot{f}}$. По определению среднего значения имеем

$$\bar{f} = \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx, \quad (2.42)$$

$$\frac{d\bar{f}}{dt} = \frac{d}{dt} \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx = \int \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \cdot \hat{F} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi + \Psi^* \hat{F} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) dx. \quad (2.43)$$

Из общего уравнения Шредингера следует

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi. \quad (2.44)$$

Тогда

$$\frac{d\bar{f}}{dt} = \int \Psi^* \left[\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{F} - \hat{F} \hat{H}) \right] \Psi dx. \quad (2.45)$$

Так как $\frac{d\bar{f}}{dt} = \frac{d\bar{f}}{dt}$, то

$$\boxed{\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \{\hat{H}, \hat{F}\}} \text{ — производная от оператора по времени.} \quad (2.46)$$

В том случае, если оператор явно не зависит от времени, частная производ-

ная равна нулю $\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} = 0$, тогда $\frac{d\hat{F}}{dt} = \{\hat{H}, \hat{F}\}$.

В классической механике имеют место соотношения:

$$\frac{dq}{dt} = \{H, q\}, \quad \frac{dp}{dt} = \{H, p\}, \quad (2.47)$$

где p, q – обобщенный импульс и координата, H – функция Гамильтона.

Рассмотрим, к чему будут приводить подобные соотношения в квантовой механике. Для оператора импульса, например, имеем

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{p}_x}{dt} &= \{\hat{H}, \hat{p}_x\} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{H}) = \\ &= \frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^3}{2mi} \Delta \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\hbar}{i} U \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\hbar^3}{2mi} \frac{\partial}{\partial x} \Delta - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} U \right). \end{aligned} \quad (2.48)$$

Нетрудно доказать, что $\left\{ \Delta, \frac{\partial}{\partial x} \right\} = 0$. Далее умножим (2.48) справа на Ψ :

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} \Psi = U \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial U \Psi}{\partial x} = U \frac{\partial \Psi}{\partial x} - U \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial U}{\partial x} = -\frac{\partial U}{\partial x} \Psi. \quad (2.49)$$

В классической механике имеем соотношения:

$$-\frac{\partial U}{\partial x} = F_x, \quad \frac{dp_x}{dt} = F_x \quad \text{или} \quad \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x}. \quad (2.50)$$

В квантовой механике получили аналогичное соотношение (2.49):

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = -\frac{\partial \hat{U}}{\partial x}. \quad (2.51)$$

Теорема Эренфеста: В квантовой механике справедливы уравнения классической механики, записанные либо для операторов, либо для средних значений физических величин.

Законы сохранения в квантовой механике

Физическая величина называется сохраняющейся, если ее среднее значение не изменяется со временем, то есть $\frac{d\bar{f}}{dt} = 0$. Или по-другому:

$$\left\langle \frac{df}{dt} \right\rangle = \int \Psi^* \frac{d\hat{F}}{dt} \Psi dx = 0. \quad (2.52)$$

Следовательно, для сохраняющихся величин $\frac{d\hat{F}}{dt} = 0$ или

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \{\hat{F}, \hat{H}\} = 0. \quad (2.53)$$

Вывод 1. Физическая величина в квантовой механике сохраняется в том случае, если соответствующий ей оператор не зависит явно от времени и коммутирует с оператором Гамильтона \hat{H} .

Рассмотрим, в каких случаях сохраняется полная энергия частицы. Допустим, что частица движется в силовом поле $U = U(\vec{r})$, тогда

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r})$. При этом \hat{H} не зависит от времени, если силовое

поле не зависит от времени $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ и, кроме того, \hat{H} сам с собой комму-

тирует $\{\hat{H}, \hat{H}\} = 0$.

Вывод 2. Полная энергия частицы сохраняется, если частица движется в силовом поле, не зависящем от времени.

Рассмотрим закон сохранения импульса. Оператор импульса явно не

зависит от времени: $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$, $\frac{\partial \hat{p}}{\partial t} = 0$. Вычислим скобки Пуассона:

$$\{\hat{p}, \hat{H}\} = \frac{i}{\hbar}(\hat{p}\hat{H} - \hat{H}\hat{p}) = \left[\left(-\nabla \frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \nabla U(\vec{r}) \right) + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta\nabla - U(\vec{r})\nabla \right],$$

$\nabla U(\vec{r}) - U(\vec{r})\nabla = 0$, если только потенциальная энергия не зависит от координат, то есть $U(\vec{r}) = const$. При этом всегда можно положить $U = 0$.

Вывод 3. Импульс сохраняется в том случае, если частица изолирована от внешних воздействий.

Существует еще один закон сохранения: это закон сохранения момента импульса. В дальнейшем будет показано, что закон сохранения имеет место для частиц, движущихся в центрально-симметричном силовом поле.

2.4. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

Хорошо известно, что физическую задачу можно решить различными математическими методами. Также и физическую теорию можно построить, применив разные математические подходы. Выше, при введении операторов

квантовой механики, было предположено, что координаты x , y , z и их операторы совпадают: $\hat{x} = x$. Такой подход к построению квантовой теории называется x -представлением или координатным представлением. Возможен и другой подход, когда совпадают проекции импульсов и их операторы: $\hat{p}_x = p_x$. Такое представление называется p -представлением или импульсным представлением.

Допустим, что состояние частицы описывается в координатном представлении волновой функцией $\Psi(x)$. Тогда в импульсном представлении это состояние будет описываться следующей функцией:

$$\Phi(p_x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int \Psi(x) e^{-i \frac{p_x x}{h}} dx. \quad (2.54)$$

Очевидно, обратный переход к x -представлению будет определяться равенством

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int \Phi(p_x) e^{i \frac{p_x x}{h}} dp_x. \quad (2.55)$$

Найдем, чему будет равен оператор координаты в импульсном представлении. Для этого в формулу (2.54) вместо $\Psi(x)$ подставим $x\Psi(x)$, тогда для $\hat{x}\Phi(p_x)$ получим

$$\hat{x}\Phi(p_x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int x\Psi(x) e^{-i \frac{p_x x}{h}} dx = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi(p_x)}{\partial p_x}. \quad (2.56)$$

Действительно, выполнив в (2.54) дифференцирование интеграла по параметру p_x , получим интеграл в (2.56). Таким образом:

$$\hat{x} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p_x}. \quad (2.57)$$

Аналогично получаются операторы остальных двух координат в импульсном представлении.

Существуют и другие представления. Более подробно о теории представлений можно прочитать в книге [2].

Разумеется, все результаты квантовой теории остаются одинаковыми независимо от того, в каком представлении она рассматривается.

3. ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ

3.1. ДВИЖЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЧАСТИЦЫ

Движение частицы будем называть одномерным, если гамильтониан частицы можно записать в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x). \quad (3.1)$$

Свободная частица – это изолированная частица: $U(x) = 0$, то есть сохраняются ее энергия и импульс. Очевидно, что это состояние стационарное, для которого можно записать уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \quad (3.3)$$

Получаем

$$\psi'' + k^2\psi = 0, \quad (3.4)$$

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (3.5)$$

Уравнение (3.4) типа уравнения гармонических колебаний. Его решение можно записать в форме

$$\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}. \quad (3.6)$$

Перейдем к общей волновой функции:

$$\Psi = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \cdot \psi(x) = e^{-i\omega t} \psi(x), \quad (3.7)$$

$$\frac{E}{\hbar} = \omega, \quad E = \hbar\omega, \quad (3.8)$$

$$\Psi(x, t) = C_1 e^{-i(\omega t + kx)} + C_2 e^{-i(\omega t - kx)} = C \cos(\omega t \pm kx). \quad (3.9)$$

Вывод. Полученное уравнение описывает две бегущие гармонические волны, распространяющиеся в противоположные стороны, ω – частота волны, k – волновое число. Следовательно, и движение реальной свободной частицы происходит по волновому закону (3.9), при этом частица движется либо вдоль оси x , либо против. Спектр энергии частицы непрерывный: $E > 0$.

Выразим длину волны через полную энергию частицы:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}, \quad (3.10)$$

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}}. \quad (3.11)$$

Отсюда видно, что полная энергия действительно должна быть $E > 0$ и может принимать любые допустимые значения из всех положительных чисел.

Найдем импульс частицы. Для этого требуется записать и решить операторное уравнение:

$$\hat{p}_x \Psi = p\Psi, \quad (3.12)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi}{dx} = p\Psi, \quad (3.13)$$

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{ip}{\hbar} \Psi \Rightarrow \frac{d\Psi}{\Psi} = \frac{ip}{\hbar} dx \Rightarrow \Psi = c_1 e^{i\frac{px}{\hbar}}. \quad (3.14)$$

Это решение должно совпадать с решением уравнения Шредингера, поскольку оператор импульса и оператор Гамильтона коммутируют и имеют общую волновую функцию. Тогда:

$$\Psi = c_1 e^{ikx}, \quad (3.15)$$

$$p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \frac{h}{\lambda}, \quad (3.16)$$

$$p = \sqrt{2mE}, \quad E = \frac{p^2}{2m}. \quad (3.17)$$

Последняя формула показывает, что связь энергии и импульса свободной частицы такая же, как и в классической механике.

3.2. ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЕ

Потенциальной ямой называется силовое поле вида (рис. 4):

$$U_x(x) = \begin{cases} U_0, & x < 0 \\ 0, & 0 \leq x \leq l \\ U_0, & x > l \end{cases} \quad (3.18)$$

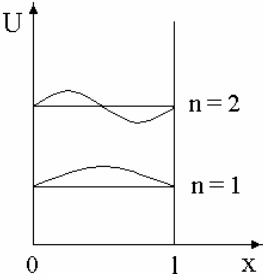


Рис. 4

Глубина ямы – U_0 , ширина ямы по оси x равна l . (Иногда потенциальную яму называют потенциальным ящиком). Предположим, что яма имеет бесконечно высокие стенки, то есть $U_0 \rightarrow \infty$.

Для решения задачи о движении частицы в такой яме запишем уравнение Шредингера. Если $U_0 \rightarrow \infty$, то частица не может находиться вне ямы. Для области внутри ямы имеем

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.19)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0, \quad (3.20)$$

$$\psi'' + k^2\psi = 0. \quad (3.21)$$

Итак, уравнение Шредингера сводится к такому уравнению с дополнительными (граничными) условиями

$$\psi(x=0) = 0, \quad \psi(x=l) = 0. \quad (3.22)$$

Сейчас решение уравнения (3.21) удобно записать в виде

$$\psi(x) = c_1 \cos kx + c_2 \sin kx, \quad (3.23)$$

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (3.24)$$

Далее имеем:

$$\psi(0) = c_1 = 0, \quad (3.25)$$

$$\psi = c_2 \sin kx, \quad (3.26)$$

$$\psi(l) = c_2 \sin kl = 0, \quad kl = \pi n; \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.27)$$

$$k_n = \frac{\pi n}{l} \Rightarrow \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_n} = \frac{\pi n}{l}, \quad (3.28)$$

$$\boxed{E_n = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{l^2 2m}}. \quad (3.29)$$

Оказывается, из всех возможных значений энергии здесь допустимыми являются лишь пронумерованные значения, то есть спектр энергии дискретный. Собственные функции частицы равны:

$$\Psi_n = c_2 \sin \frac{\pi n}{l} x. \quad (3.30)$$

Из условия нормировки находится амплитуда c_2 :

$$\int_0^l |\Psi|^2 dx = 1, \quad (3.31)$$

$$c_2 = \sqrt{\frac{2}{l}}. \quad (3.32)$$

Нормированные собственные функции будут иметь следующий вид:

$$\boxed{\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi n}{l} x}. \quad (3.33)$$

Характер движения частицы внутри потенциальной ямы типа стоячей волны (рис. 4).

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi}{l} x, \quad \max \Psi_1 \rightarrow x = \frac{l}{2}, \quad (3.34)$$

$$\Psi_2 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi}{l} x, \quad \max, \min \Psi_2 \rightarrow x = \frac{l}{4}, \frac{3l}{4}. \quad (3.35)$$

Сформулируем общее правило. Если движение частицы инфинитно, то спектр является непрерывным. Инфинитное движение – это движение в неограниченной области. Если же движение частицы финитно, то есть движение происходит в ограниченной области, то энергетический спектр частицы дискретный.

3.3. ПРЯМОУГОЛЬНЫЙ БАРЬЕР. ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ

Рассмотрим частицу, движущуюся в потенциальном силовом поле вида (рис. 5):

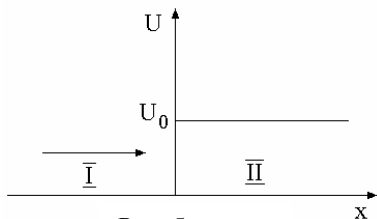


Рис. 5

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U_0, & x \geq 0 \end{cases} \quad (3.36)$$

Такой скачок потенциальной энергии носит название потенциального барьера. Запишем уравнения Шредингера для областей 1 и 2. Для области 1 имеем

$$U = 0, \quad (3.37)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} = E \psi_1, \quad (3.38)$$

$$\psi_1'' + k_1^2 \psi_1 = 0, \quad k_1^2 = \frac{1}{\hbar^2} 2mE, \quad (3.39)$$

$$\psi_1 = a_1 e^{ik_1 x} + a_2 e^{-ik_1 x}. \quad (3.40)$$

В области 2:

$$U \neq 0, \quad (3.41)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + U_0 \psi_2 = E \psi_2, \quad (3.42)$$

$$\psi_2'' + k_2^2 \psi_2 = 0, \quad (3.43)$$

$$k_2^2 = \frac{1}{\hbar^2} 2m(E - U_0), \quad (3.44)$$

$$\psi_2 = b_1 e^{ik_2 x} + b_2 e^{-ik_2 x}. \quad (3.45)$$

Предположим, что в области 1 существует волна, движущаяся в направлении оси x . Эта волна может и пройти в область 2 и частично отразиться. Тогда в области 2 только проходящая волна, а в области 1 и проходящая, и отраженная волна, поэтому

$$b_2 = 0. \quad (3.46)$$

Предположим также, что падающая волна имеет амплитуду $a_1 = 1$. Найдем остальные амплитуды, используя граничные условия. На границе областей 1 и 2 волновая функция должна быть непрерывной:

$$\psi_1(x=0) = \psi_2(x=0). \quad (3.47)$$

Кроме того, должен быть непрерывным и ток вероятности. Ток вероятности связан с производной от волновой функции, поэтому

$$\left(\frac{d\psi_1}{dx} \right)_{x=0} = \left(\frac{d\psi_2}{dx} \right)_{x=0}. \quad (3.48)$$

Итак, граничные условия дают

$$1 + a_2 = b_1, \quad (3.49)$$

$$ik_1 - ik_1 a_2 = ik_2 b_1. \quad (3.50)$$

Эти уравнения служат для определения амплитуд a_2 и b_1 . Решая их, получим

$$a_2 = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}, \quad b_1 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}. \quad (3.51)$$

Коэффициент отражения R по определению равен отношению интенсивностей волн:

$$R = \frac{|a_2|^2}{|a_1|^2} = a_2^2, \quad R = \frac{(k_1 - k_2)^2}{(k_1 + k_2)^2}. \quad (3.52)$$

Тогда коэффициент прохождения D равен

$$D = 1 - R = 1 - \frac{(k_1 - k_2)^2}{(k_1 + k_2)^2} = 1 - \frac{k_1^2 - 2k_1 k_2 + k_2^2}{k_1^2 + 2k_1 k_2 + k_2^2}, \quad (3.53)$$

$$D = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}. \quad (3.54)$$

Рассмотрим 2 случая:

1. Энергия частицы больше высоты потенциального барьера:

$$E > U_0. \quad (3.55)$$

Согласно законам классической механики в этом случае частица свободно преодолевает барьер и попадает в область 2. В квантовой механике мы имеем определенную вероятность того, что частица отразится от барьера и снова попадет в область 1 и дополнительную до единицы вероятность пройти через барьер.

2. Энергия частицы меньше высоты потенциального барьера:

$$E < U_0. \quad (3.56)$$

В этом случае в классической механике частица достоверно отразится от потенциального барьера и снова попадет в область 1. В квантовом случае дело обстоит так: если $E < U_0$, то k_2 становится мнимым:

$$k_2 = \frac{i}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}. \quad (3.57)$$

Следовательно, коэффициент отражения будет равен

$$R = \left| \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right|^2 = 1. \quad (3.58)$$

В квантовой механике частица тоже должна отразиться. Однако существует определенная вероятность найти частицу в области 2. Действительно, эту вероятность можно найти так:

$$W = |\Psi_2|^2, \quad (3.59)$$

$$\Psi_2 = b_1 e^{-kx}, \quad k = k_2 / i, \quad (3.60)$$

$$W_2 = b_1^2 e^{-2kx} = b_1^2 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}x}. \quad (3.61)$$

Это явление проникновения частицы в запрещенную с точки зрения классической теории область носит название туннельного эффекта. Вообще же туннельный эффект состоит в следующем: обычно потенциальный барьер оказывается конечной ширины (рис. 6). Тогда вероятность оказаться в области 3 будет пропорциональна

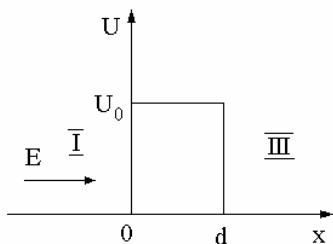


Рис. 6

$$W_3 \sim e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}d}. \quad (3.62)$$

Вероятность преодоления потенциального барьера в 30 % означает, что 30 % всех частиц, падающих на барьер, пройдут и окажутся в области 3. Численно, например, работа выхода электронов из металла равна высоте потенциального барьера. Существуют туннельные диоды, туннельные микроскопы и другие приборы, которые работают на основе туннельного эффекта.

3.4. ЛИНЕЙНЫЙ ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ОДНОМЕРНОГО ДВИЖЕНИЯ

Линейным гармоническим осциллятором называют частицу, совершающую малые колебания около положения равновесия, например пружинный маятник. Для него потенциальная энергия равна

$$U = \frac{kx^2}{2}, \quad (3.63)$$

где k – коэффициент жесткости пружины:

$$k = \omega_0^2 m, \quad (3.64)$$

$$U = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}. \quad (3.65)$$

Запишем для осциллятора уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.66)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x), \quad (3.67)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} \right) \psi = 0. \quad (3.68)$$

Обозначим

$$\lambda = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \alpha^2 = \frac{m^2\omega_0^2}{\hbar^2}. \quad (3.69)$$

Тогда

$$\psi'' + (\lambda - \alpha^2 x^2)\psi = 0. \quad (3.70)$$

При больших значениях x имеем

$$\psi'' - \alpha^2 x^2 \psi = 0. \quad (3.71)$$

Покажем, что приближенное решение этого уравнения имеет вид

$$\psi = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}. \quad (3.72)$$

Имеем

$$\psi' = -\frac{\alpha}{2} 2xe^{-\frac{\alpha x^2}{2}} = -\alpha x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}, \quad (3.73)$$

$$\psi'' = -\alpha e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} + \alpha^2 x^2 e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}. \quad (3.74)$$

При больших значениях x выражением $\alpha e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$ пренебрегаем, и решение

имеет такой вид: $e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$. Предположим, что при произвольном значении x решение будет иметь вид

$$\psi = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} f(x). \quad (3.75)$$

Найдем производные от этой функции и подставим в уравнение (3.70):

$$\psi' = -\alpha x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} f(x) + f'(x) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}, \quad (3.76)$$

$$\psi'' = f(\alpha^2 x^2 - \alpha) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} - 2\alpha x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} f' + f'' e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}, \quad (3.77)$$

$$f'' - 2\alpha x f' + f(\alpha^2 x^2 - \alpha + \lambda - \alpha^2 x^2) = 0, \quad (3.78)$$

$$f'' - 2\alpha x f' + (\lambda - \alpha) f = 0. \quad (3.79)$$

Сделаем замену переменных:

$$\xi = \sqrt{\alpha} \cdot x. \quad (3.80)$$

Тогда

$$\frac{d^2 f}{dx^2} - 2\alpha x \frac{df}{dx} + (\lambda - \alpha) f = 0, \quad (3.81)$$

$$\frac{d^2 f}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df}{d\xi} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) f = 0. \quad (3.82)$$

Будем искать решение уравнения (3.82) в виде ряда

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k. \quad (3.83)$$

Далее:

$$f' = \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \xi^{k-1}, \quad (3.84)$$

$$f'' = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) a_k \xi^{k-2} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1) a_{k+2} \xi^k. \quad (3.85)$$

После подстановки полученных равенств в (3.82) получим

$$\sum_{k=0}^{\infty} (k+1)(k+2) a_{k+2} \xi^k = - \sum_{k=0}^{\infty} [(\chi-1) - 2k] a_k \xi^k. \quad (3.86)$$

Для выполнения равенства необходимо, чтобы постоянные коэффициенты правой и левой частей совпадали. Это возможно в случае, когда:

$$- [(\chi-1) - 2k] a_k = (k+2)(k+1) a_{k+2}, \quad (3.87)$$

$$a_{k+2} = a_k \frac{-\chi+1+2k}{(k+1)(k+2)}. \quad (3.88)$$

Получилась рекуррентная формула, позволяющая вычислить последующий коэффициент, зная предыдущий. При этом возможен четный ряд $a_0 \neq 0, a_1 = 0$ или нечетный $a_0 = 0, a_1 \neq 0$. Так как получающиеся ряды бесконечны, то при возможных значениях ξ ряд будет бесконечно возрастать. Однако для волновой функции решение должно удовлетворять стандартным условиям, а именно: оно должно быть повсюду ограничено. Ограниченность решения можно достичь, потребовав, чтобы ряд обрывался на каком-либо конечном значении $k = n$. Тогда должно выполняться условие

$$\chi_n = 2n + 1. \quad (3.89)$$

При таком условии ряд будет обрываться на n -м слагаемом, в этом случае из-за множителя, который убывает по экспоненте, волновая функция также убывает до нуля, то есть решение будет ограниченным. Если задать значение n , то решение получится в виде полинома n -й степени. Эти полиномы носят название Чебышева-Эрмита. Обозначаются $H_n(\xi)$:

$$f(\xi) = H_n(\xi), \quad (3.90)$$

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n (e^{-\xi^2})}{d\xi^n}. \quad (3.91)$$

Окончательное решение для волновой функции имеет вид

$$\Psi_n(\xi) = C_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi), \quad \xi = \sqrt{\alpha} \cdot x. \quad (3.92)$$

Постоянные C_n находятся из условия нормировки и равны

$$C_n = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \cdot \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}. \quad (3.93)$$

Перейдем к определению уровней энергии. Для этого обратимся к условию ограниченности ряда (3.89). Имеем

$$\chi = \frac{\lambda}{\alpha} = \frac{2mE\hbar}{\hbar^2 m \omega_0} = \frac{2E}{\omega_0 \hbar}, \quad \frac{2E_n}{\hbar \omega_0} = 2n + 1. \quad (3.94)$$

Отсюда

$$E_n = \frac{\hbar \omega_0}{2} (1 + 2n), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.95)$$

Основным состоянием частицы называется состояние с наименьшей возможной энергией. В данном случае наименьшей энергии соответствует состояние при $n = 0$. Число n , определяющее

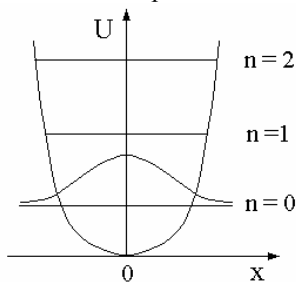


Рис. 7

уровни энергии частицы, называется главным квантовым числом. В основном состоянии главное квантовое число имеет наименьшее возможное значение и энергия равна: $E_0 = \frac{\hbar \omega_0}{2}$.

Энергия основного состояния отлична от нуля, тогда как по законам классической механики самое наименьшее значение энергии частицы равно нулю. Невозможность достижения нулевой

энергии квантового осциллятора связана с соотношением неопределенности. Если бы энергия была равна нулю, то это означало бы, что координата и импульс частицы имеют одновременно нулевое значение, что по принципу неопределенностей Гейзенберга невозможно.

Запишем собственные функции частицы в основном состоянии:

$$H_0(\xi) = 1, \quad \Psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}. \quad (3.96)$$

Для плотности вероятности в основном состоянии имеем

$$w = |\Psi_0|^2 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha x^2}. \quad (3.97)$$

Качественно распределение вероятностей показано на рис. 7.

4. ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ЦЕНТРАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОМ ПОЛЕ

Центрально-симметричным полем называется такое поле, в котором потенциальная энергия частицы зависит только от расстояния до некоторой точки, называемой центром поля: $U = U(r)$.

Примером такого поля является поле тяжести земли. Задачи о движении частиц в таких полях удобно решать в сферических координатах (r, θ, φ) (рис. 8). При этом:

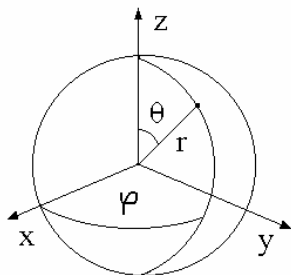


Рис. 8

$$x = r \sin(\theta) \cos(\varphi), \quad (4.1)$$

$$y = r \sin(\theta) \sin(\varphi),$$

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

Если силовое поле стационарное, то есть не зависит от времени, то при движении частицы в этом поле сохраняется не только ее полная энергия, но и момент импульса.

4.1. МОМЕНТ ИМПУЛЬСА. ЖЕСТКИЙ РОТАТОР

Момент количества движения как физическая величина определяется так:

$$\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}], \quad \vec{p} = m\vec{v}. \quad (4.2)$$

В квантовой механике физической величине \vec{L} ставят в соответствие оператор момента импульса:

$$\hat{L} = [\hat{r} \times \hat{p}] = \frac{\hbar}{i} [\hat{r} \times \nabla], \quad (4.3)$$

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right]. \quad (4.4)$$

Аналогично выглядят две другие проекции оператора момента импульса. Кроме операторов трех проекций момента импульса, вводят оператор квадрата момента импульса:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (4.5)$$

Свойства оператора момента импульса

1. Все три проекции момента импульса одновременно не измеримы точно. Можно показать, что $\{\hat{L}_x, \hat{L}_y\} = -\hat{L}_z$. Это означает, что для \hat{L}_x и \hat{L}_y можно записать соотношение неопределенностей. Аналогично для других пар проекций.
2. Полный квадрат момента импульса и любая из его проекций могут быть одновременно измерены сколь угодно точно:

$$\{\hat{L}_{z(x,y)}, \hat{L}^2\} = 0. \quad (4.6)$$

Для доказательства удобно перейти к сферическим координатам, то есть записать проекции момента импульса в сферических координатах:

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (4.7)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\underbrace{\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)}_{\hat{G}\theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (4.8)$$

Оператор, стоящий в скобках, взятый вместе со знаком “-”, называется оператором Лежандра. Тогда

$$\hbar^2 \hat{\Lambda} = \hat{L}^2, \quad \hat{\Lambda} - \text{оператор Лежандра}. \quad (4.9)$$

Доказательство соотношения (4.6):

$$\begin{aligned} \{\hat{L}_z, \hat{L}^2\} &= \frac{i}{\hbar} (\hat{L}_z \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_z) = -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \hat{G}\theta + \right. \\ &\left. + \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \hat{G}\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^3}{\partial \varphi^3} \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.10)$$

Так как θ, φ – независимые переменные, то порядок дифференциации по θ и по φ можно поменять. Таким образом, $\hat{L}_{x(y,z)}$ и \hat{L}^2 коммутируют.

3. Момент импульса при движении в центрально-симметричном поле сохраняется. Так как оператор момента импульса явно не зависит от времени, то для его сохранения требуется

$$[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0, \quad (4.11)$$

где

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r), \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \\ &= \hat{R} - \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda}^2. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Далее имеем:

$$\{\hat{\Lambda}, \hat{H}\} = \frac{1}{i} \left(\hat{\Lambda} \hat{R} - \hat{\Lambda} \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} - \hat{R} \hat{\Lambda} + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda}^2 \right) = 0. \quad (4.14)$$

Таким образом, модуль момента импульса при движении в центрально-симметричном поле является сохраняющейся величиной.

4. Свойства собственных функций и собственных значений оператора момента импульса и его проекций. Для определения собственных значений и собственных функций оператора \hat{L}^2 требуется решить уравнение

$$\hat{L}^2 \psi = \lambda \psi, \quad (4.15)$$

которое сводится к уравнению Лежандра:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\lambda}{\hbar^2} \psi = 0. \quad (4.16)$$

Полученное уравнение хорошо известно в математической физике, его решение может быть записано в виде

$$\psi_{lm_l}(\theta, \varphi) = c_l P_l^{(m_l)}(\cos \theta) e^{im_l \varphi} = c_l Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (4.17)$$

где l, m_l – некоторые целые числа, $P_l^{(m_l)}(\cos \theta)$ – присоединенные полиномы Лежандра. Для них существует формула

$$P_l^{(m_l)}(x) = (\sqrt{1-x^2})^{|m_l|} \cdot \frac{d^{|m_l|} P_l(x)}{dx^{|m_l|}}, \quad (4.18)$$

где $P_l(x)$ – просто полиномы Лежандра. Они определяются формулой Родриго:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^l (x^2 - 1)^l}{dx^l}. \quad (4.19)$$

Собственные значения оператора Лежандра равны

$$\lambda = l(l + 1). \quad (4.20)$$

Отсюда находим собственные значения момента импульса:

$$\hat{L}^2 = \hbar^2 \hat{\Lambda}, \quad (4.21)$$

$$L^2 = \hbar^2 l(l + 1), \quad (4.22)$$

$$\boxed{L = \hbar \sqrt{l(l + 1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots}. \quad (4.23)$$

Найдем теперь собственные функции и собственные значения проекции момента импульса.

$$\hat{L}_z \psi = \lambda \psi, \quad (4.24)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \lambda \psi, \quad (4.25)$$

$$\frac{d\psi}{\psi} = \frac{i\lambda}{\hbar} d\varphi, \quad (4.26)$$

$$\psi = c_m e^{\frac{i\lambda}{\hbar} \varphi}. \quad (4.27)$$

Волновая функция должна обладать свойством периодичности:

$$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi), \quad (4.28)$$

$$\psi = c_m e^{\frac{i\lambda\varphi}{\hbar} + 2\pi \frac{i\lambda}{\hbar}} = c_m e^{\frac{i\lambda}{\hbar} \varphi}. \quad (4.29)$$

Из условия периодичности множитель при $2\pi i$ должен быть целым числом:

$$\frac{\lambda}{\hbar} = m_l, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (4.30)$$

$$\lambda = \hbar m_l \quad \text{или} \quad \boxed{L_z = \hbar m_l}. \quad (4.31)$$

где m_l – магнитное орбитальное квантовое число. Из теории сферических функций известно, что при заданном значении l квантовое число m_l ограничено значением l , то есть

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (4.32)$$

Жесткий ротатор

Жестким ротатором называют систему двух жестко связанных между собой частиц, способных совершать вращательное движение вокруг своей оси, проходящих через их центр масс (рис. 9). Найдем энергетический спектр, соответствующий такому вращательному движению частиц. В классическом случае имеем кинетическую энергию:

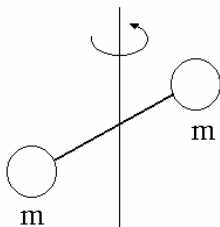


Рис. 9

$$T = \frac{m\mathcal{V}^2}{2} \text{ или } T = \frac{I\omega^2}{2}, \quad (4.33)$$

где I – момент инерции молекулы, ω – угловая скорость вращения. Выразим кинетическую энергию вращения молекулы через момент импульса:

$$T = \frac{I^2\omega^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}. \quad (4.34)$$

В квантовой механике все величины следует заменить соответствующими операторами:

$$\hat{T} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{U}, \quad \hat{U} = 0. \quad (4.35)$$

Для определения спектра энергии запишем уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (4.36)$$

$$\frac{\hat{L}^2}{2I}\psi = E\psi, \quad (4.37)$$

$$\hat{L}^2\psi = \underbrace{2IE}_{\lambda}\psi, \quad (4.38)$$

$$\hat{L}^2 = \hbar^2 \hat{\Lambda}, \quad (4.39)$$

$$\hat{\Lambda}\psi = \frac{\lambda}{\hbar^2}\psi. \quad (4.40)$$

Известно, что собственные значения оператора Лежандра равны

$$\frac{\lambda}{\hbar^2} = l(l+1). \quad (4.41)$$

Отсюда

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1), \quad (4.42)$$

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.43)$$

Собственными функциями жесткого ротатора являются сферические функции:

$$\psi_{lm_l} = c_n Y_{l,m_l}(\theta, \varphi). \quad (4.44)$$

Таким образом, оказывается, что и энергия вращательного движения также квантуется (4.43), то есть имеет дискретный спектр.

4.2. ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА В ВОДОРОДОПОДОБНОМ АТОМЕ

Водородоподобным атомом будем называть ионы с одним электроном (например, ион гелия). Электрон в атоме движется в силовом электростатическом поле, причем его энергия равна

$$U(r) = -e\varphi, \quad (4.45)$$

где e – величина заряда электрона, φ – потенциал поля ядра.

$$\varphi = \frac{kq}{r}, \quad k = \begin{cases} 1, & \text{СГС} \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, & \text{СИ} \end{cases} \quad (4.46)$$

$q = Ze$, где Z – порядковый номер элемента в периодической системе элементов. Таким образом, потенциальная энергия электрона равна

$$U(r) = -\frac{kZe^2}{r}. \quad (4.47)$$

Система электрон и ядро движется вокруг общего центра масс, поэтому задачу о движении такой системы необходимо рассматривать как задачу двух тел, т.е. задачу Кеплера. Однако она сильно упрощается в связи с тем,

что ядро много массивней электрона. Тогда массивное тело практически неподвижно и движение совершает тело малой массы (электрон). Полный оператор Гамильтона системы электрон ядро в этом случае равен

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}. \quad (4.48)$$

Следовательно, энергия электрона в атоме представляет собой фактически энергию всего атома при условии, что ядро – частица, неразложимая на составные части. Запишем уравнение Шредингера для электрона в атоме:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (4.49)$$

$$\hat{T}\psi - \left(E + \frac{kZe^2}{r} \right) \psi = 0, \quad \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (4.50)$$

Задачу об определении собственных функций и энергии электрона будем решать в сферических координатах. Тогда

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \\ &= \hat{R}(r) - \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (4.51)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{R}\psi + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda}\psi - \left(E + \frac{kZe^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (4.52)$$

Все уравнение поделим на $-\frac{\hbar^2}{2m}$ и введем новые обозначения:

$$\hat{R}\psi - \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda}\psi + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2mkZe^2}{r\hbar^2} \right) \psi = 0, \quad (4.53)$$

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = -\lambda^2, \quad \frac{mkZe^2}{\hbar^2} = \alpha. \quad (4.54)$$

Полученное уравнение в частных производных удобно решать методом разделения переменных (метод Фурье), который заключается в следующем. Представим волновую функцию в виде

$$\Psi = f(r)\Phi(\theta, \varphi). \quad (4.55)$$

Подставим это произведение в уравнение (4.53):

$$\Phi \hat{R}f - \frac{f}{r^2} \hat{\Lambda} \Phi + \left(-\lambda^2 + \frac{2\alpha}{r} \right) f \Phi = 0. \quad (4.56)$$

Поделим полученное уравнение на Φf и разделим переменные:

$$\frac{\hat{R}f}{f} - \frac{\hat{\Lambda} \Phi}{r^2 \Phi} - \lambda^2 + \frac{2\alpha}{r} = 0, \quad (4.57)$$

$$r^2 \frac{\hat{R}f}{f} - r^2 \left(\lambda^2 - \frac{2\alpha}{r} \right) = \frac{\hat{\Lambda} \Phi}{\Phi} = \beta = const, \quad (4.58)$$

где β - постоянная разделения переменных. В результате имеем два обыкновенных дифференциальных уравнения:

$$1) \hat{\Lambda} \Phi = \beta \Phi, \quad \beta = l(l+1), \quad \Phi = c_l Y_{l,m}(\theta, \varphi); \quad (4.59)$$

$$2) \hat{R}f + \left(-\lambda^2 + \frac{2\alpha}{r} - \frac{\beta}{r^2} \right) f = 0. \quad (4.60)$$

Рассмотрим асимптотический случай, когда r велико:

$$r \gg \frac{2\alpha}{\lambda^2}. \quad (4.61)$$

В этом случае уравнение (4.60) переходит в следующее:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} - \lambda^2 f = 0. \quad (4.62)$$

Это уравнение имеет решение

$$f = e^{-r\lambda}. \quad (4.63)$$

Полное решение уравнения (4.60) можно записать в виде

$$f = e^{-r\lambda} F(r). \quad (4.64)$$

Если эту функцию подставить в уравнение (4.60), то для $F(r)$ получается некоторое уравнение, решение которого представляется в виде ряда

$$F(r) = r^\mu \sum_{k=\nu}^{\infty} a_k r^k, \quad (4.65)$$

где a_k – некоторые коэффициенты. После подстановки этого ряда в уравнение удается найти рекуррентное соотношение для коэффициентов a_k вида

$$a_{k+2} \sim \left((k+l+1) - \frac{\alpha}{\lambda} \right) a_k. \quad (4.66)$$

Из условия конечности и ограниченности функции Ψ всюду следует, что ряд (4.65) должен обрываться на некотором номере. Пусть этот номер $k = n_r$. Тогда из (4.66) находим λ :

$$\lambda_{nr} = \frac{\alpha}{(n_r + l + 1)}. \quad (4.67)$$

Число n_r называется радиальным квантовым числом:

$$n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (4.68)$$

С учетом (4.54) равенство (4.67) дает

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = - \frac{k^2 m^2 Z^2 e^4}{\hbar^4 (n_r + l + 1)^2}. \quad (4.69)$$

Отсюда находим спектр энергии электрона в атоме:

$$\boxed{E_n = - \frac{mZ^2 e^4 k^2}{2\hbar^2 n^2}}, \quad (4.70)$$

$$n = n_r + l + 1, \quad n = 1, 2, 3, \dots \infty.$$

Число n – это **главное квантовое число**. Числа l и n связаны – определенным соотношением. Из выражения $l = n - n_r - 1$ видно, что при заданном значении n максимально допустимому значению l соответствует $n_r = 0$, следовательно, $l_{\max} = n - 1$.

Полная энергия электрона отрицательна. Это означает, что в сумме потенциальной и кинетической энергии вклад потенциальной энергии больше. Можно сделать общий вывод: **если частица находится в связанном состоянии, то ее полная энергия отрицательна.**

Известно, что любая механическая система, предоставленная самой себе, стремится занять состояние с наименьшей возможной энергией. Таким

образом, наиболее предпочтительным состоянием электрона в водородоподобном атоме является состояние с наименьшей возможной энергией (основное состояние):

$$E_1 = -\frac{k^2 m Z^2 e^4}{2\hbar^2}. \quad (4.71)$$

При $Z = 1$ имеем атом водорода, а $|E_1|$ дает энергию ионизации атома водорода. Численное значение энергии ионизации по (4.71) равняется $|E_1| = 13,6 \text{ эВ}$, что достаточно хорошо совпадает с опытными данными.

Собственные функции электрона в атоме имеют следующий вид:

$$\Psi_{n,l,m_l} = c_n e^{-\lambda_n r} \sum_{k=0}^{n_r} a_k r^{k+v} Y_{l,m_l}(\theta, \varphi). \quad (4.72)$$

Собственные функции определяются тремя квантовыми числами: главное квантовое число, орбитальное квантовое число и магнитное орбитальное квантовое число.

Основное состояние электрона

Основному состоянию электрона соответствуют квантовые числа $n = 1, l = 0, m_l = 0$. Тогда собственная функция получается следующей:

$$\Psi_{1,0,0} = c_n e^{-\lambda_1 r}. \quad (4.73)$$

Используя формулы (4.64) и (4.71), нетрудно показать, что

$$\lambda_1 = \frac{Z}{a_1}, \quad a_1 = \frac{\hbar^2}{kme^2}, \quad (4.74)$$

a_1 – радиус первой боровской орбиты. Постоянный множитель c_n находится из условия нормировки волновой функции. Вероятность найти электрон на расстоянии r от ядра в сферическом слое толщиной dr равна

$$dW = 4\pi c_n^2 e^{-2Zr/a_1} / a_1 r^2 dr. \quad (4.75)$$

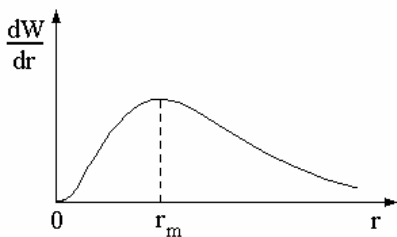


Рис. 10

График распределения вероятности в зависимости от расстояния до ядра качественно показан на рис. 10. Видно, что он имеет максимум, который достигается при $r_m = \frac{a_1}{Z}$, и это есть наиболее вероятное расстояние электрона от ядра.

4.3. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Сначала рассмотрим стационарные возмущения. Во многих практически интересных задачах квантовой механики оператор Гамильтона может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}. \quad (4.76)$$

Здесь U – потенциальная энергия независящего от времени возмущения, под которым понимается некоторое дополнительное к основному взаимодействию (обычно относительно слабое). При этом основное взаимодействие характеризуется оператором \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 = \hat{T}_0 + \hat{U}_0, \quad (4.77)$$

где \hat{U}_0 и \hat{H}_0 – потенциальная энергия и оператор Гамильтона в известном невозмущенном состоянии. Уравнение Шредингера может быть записано в виде

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (4.78)$$

Будем считать, что в невозмущенном состоянии решение уравнения Шредингера известно:

$$\hat{H}_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}. \quad (4.79)$$

Полная волновая функция ψ будет несколько отличаться от собственных функций оператора \hat{H}_0 . В возмущенном состоянии волновую функцию ψ можно представить в виде ряда по собственным функциям невозмущенного состояния:

$$\psi = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \psi_k^{(0)}. \quad (4.80)$$

Аналогично энергию E_k представим так:

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots \quad (4.81)$$

Будем считать возмущение слабым, тогда U , $E_k^{(1)}$ – величины первого порядка малости. В дальнейшем будем сохранять величины только нулевого и первого порядка малости. Подставляя в (4.78) соответствующие величины, сделаем следующие преобразования:

$$(\hat{H}_0 + \hat{U}) \sum C_k \psi_k^{(0)} = E \sum C_k \psi_k^{(0)}, \quad (4.82)$$

$$\sum \hat{H}_0 C_k \psi_k^{(0)} + \sum C_k \hat{U} \psi_k^{(0)} = E \sum_k C_k \psi_k^{(0)}, \quad (4.83)$$

$$\sum C_k E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} + \sum C_k \hat{U} \psi_k^{(0)} = E \sum C_k \psi_k^{(0)}. \quad (4.84)$$

Последнее равенство умножим на $\psi_m^{(0)*}$ и проинтегрируем по всему пространству:

$$\begin{aligned} \sum C_k E_k^{(0)} \int \psi_k^{(0)} \psi_m^{(0)*} dx + \sum C_k \int \psi_m^{(0)*} \hat{U} \psi_k^{(0)} dx = \\ = E \sum C_k \int \psi_k^{(0)} \psi_m^{(0)*} dx. \end{aligned} \quad (4.85)$$

Учитывая, что собственные функции ортонормированы, получим

$$\int \psi_k^{(0)} \psi_m^{(0)*} dx = \delta_{km} = \begin{cases} 0, & k \neq m \\ 1, & k = m \end{cases}, \quad (4.86)$$

$$C_m E_m^{(0)} + \sum_k C_k U_{mk} = E C_m. \quad (4.87)$$

Допустим, отыскивается поправка к m -у состоянию. Тогда можно записать:

$$E = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + \dots, \quad (4.88)$$

$$C_k = C_k^{(0)} + C_k^{(1)} + \dots, \quad (4.89)$$

$$C_m^{(0)} = 1, C_k^{(0)} = 0, \text{ если } k \neq m. \quad (4.90)$$

Подставляя эти равенства в (4.87), с точностью до малых первого порядка найдем

$$\boxed{E_m^{(1)} = U_{mm} = \int \hat{U} |\psi_m^{(0)}|^2 dx}. \quad (4.91)$$

Таким образом, первая поправка к энергии в возмущенном состоянии равна среднему значению энергии возмущения.

5. ИЗЛУЧЕНИЕ АТОМОВ

5.1. ТЕОРИЯ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ. ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ

Рассмотрим теперь случай возмущений, потенциальная энергия которых зависит от времени, то есть нестационарные возмущения:

$$\hat{U} = \hat{U}(x, t). \quad (5.1)$$

В этом случае задача должна решаться на основе общего уравнения Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi, \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}. \quad (5.2)$$

Волновую функцию представим в виде

$$\Psi = \sum_n a_n(t) \Psi_n^{(0)}. \quad (5.3)$$

Здесь $\Psi_n^{(0)}$ считаются известными и удовлетворяют уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi_n^{(0)}. \quad (5.4)$$

Так как невозмущенная задача стационарная, то

$$\Psi_n^{(0)} = \psi_n^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \quad (5.5)$$

Подставим Ψ из (5.3) в уравнение Шредингера (5.2):

$$\begin{aligned} i\hbar \sum \Psi_n^{(0)} \frac{da_n}{dt} + i\hbar \sum a_n \frac{\partial \Psi_n^{(0)}}{\partial t} = \\ = \hat{H}_0 \sum \Psi_n^{(0)} a_n + \sum a_n \hat{U} \Psi_n^{(0)}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

С учетом (5.4) получим

$$i\hbar \sum \frac{da_n}{dt} \Psi_n^{(0)} = \sum a_n \hat{U} \Psi_n^{(0)}. \quad (5.7)$$

Умножим обе части полученного равенства на $\Psi_m^{(0)*}$ и проинтегрируем по всему пространству:

$$i\hbar \sum \frac{da_n}{dt} \underbrace{\int \Psi_m^{(0)*} \Psi_n^{(0)} dx}_{\delta_{nm}} = \sum_n a_n \int \Psi_m^{(0)*} \hat{U} \Psi_n^{(0)} dx. \quad (5.8)$$

Введем следующие обозначения:

$$\int \Psi_n^{(0)} \hat{U} \Psi_m^{(0)*} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})t} dx = e^{i\omega_{nm}t} U_{nm}(t), \quad (5.9)$$

$$\omega_{nm} = \frac{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}{\hbar}, \quad U_{nm} = \int U \Psi_n^{(0)} \Psi_m^{(0)*} dx. \quad (5.10)$$

В результате для определения коэффициентов $a(t)$ получаем следующее уравнение:

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \sum_n a_n e^{i\omega_{nm}t} U_{nm}(t). \quad (5.11)$$

Допустим, частица до действия возмущения находилась в k -м состоянии. Тогда

$$a_k^{(0)} = 1, \quad \text{но} \quad a_n^{(0)} = 0, \quad \text{если} \quad n \neq k, \quad (5.12)$$

$$a_m = a_m^{(0)} + a_m^{(1)} + \dots \quad (5.13)$$

В результате (5.11) дает следующее дифференциальное уравнение для определения коэффициентов $a_m^{(1)}$:

$$i\hbar \frac{da_m^{(1)}}{dt} = e^{i\omega_{km}t} U_{km}(t). \quad (5.14)$$

Его решение находится просто:

$$a_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{km}t} U_{km}(t) dt. \quad (5.15)$$

Пользуясь полученными результатами, рассмотрим атом (например, водорода), который в момент времени $t = 0$ находится в стационарном состоянии. Пусть в последующие моменты времени на атом действует возмущение, роль которого играет световая волна, падающая на атом. Из опыта известно, что в этом случае электрон может перейти в другое состояние, приняв на себя энергию этого возмущения. Основное влияние на состояние электрона оказывает электрическая составляющая электромагнитного поля.

Поэтому запишем вектор напряженности электрического поля в плоской монохроматической электромагнитной волне в виде

$$\vec{\varepsilon} = \vec{\varepsilon}_0 \cos(\omega t - kz). \quad (5.16)$$

Будем считать, что волна поляризована в направлении x , так что вектор $\vec{\varepsilon}$ имеет одну составляющую:

$$\vec{\varepsilon} = \{\varepsilon, 0, 0\}, \quad (5.17)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos\left(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda}\right). \quad (5.18)$$

Размеры атома порядка 1Å , длина волны видимой части спектра порядка $10^{-4} - 10^{-5}\text{см}$, следовательно, изменением фазы волны на атомарном расстоянии можно пренебречь и записать

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos \omega t. \quad (5.19)$$

Сила, действующая на электрон со стороны электрического поля, равна

$$F_x = e\varepsilon. \quad (5.20)$$

С другой стороны,

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}. \quad (5.21)$$

Отсюда

$$\hat{U} = -ex\varepsilon_0 \cos \omega t = -ex\varepsilon_0 \text{ch}i\omega t = -ex\varepsilon_0 \frac{1}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (5.22)$$

Коэффициенты переходов электрона с уровня k на уровень m равны:

$$a_m = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{km}t} U_{km}(t) dt, \quad (5.23)$$

$$U_{km} = \int \Psi_k^{(0)} U \Psi_m^{(0)*} dx, \quad (5.24)$$

$$U_{km} = -e\varepsilon_0 \text{ch}i\omega t \int x \Psi_k^{(0)*} \Psi_m^{(0)} dx = -e\varepsilon_0 \text{ch}i\omega t X_{km}, \quad (5.25)$$

$$a_m = -\frac{\varepsilon_0 e X_{km}}{2i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{km}t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) dt =$$

$$= -\frac{\varepsilon_0 e X_{km}}{2i\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{km} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{km} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{km} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{km} - \omega)} \right]. \quad (5.26)$$

Коэффициенты a_m характеризуют вероятность смены k -го стационарного состояния на m -е под действием возмущения. Более того, квадрат модуля этих коэффициентов пропорционален вероятности перехода:

$$|a_m|^2 \sim W_{km}. \quad (5.27)$$

W_{km} – вероятность перехода электрона с k -го в m -е состояние. При этом могут представиться два случая:

1. Переход с более высокого энергетического уровня на более низкий:

$$E_k > E_m, \quad \omega_{km} > 0. \quad (5.28)$$

2. Переход с низкого уровня на более высокий:

$$E_k < E_m, \quad \omega_{km} < 0. \quad (5.29)$$

В первом случае можно пренебречь первым слагаемым в квадратных скобках (5.26), оно мало по сравнению со вторым, когда $\omega \approx \omega_{km}$. Во втором случае ситуация меняется в обратную сторону, то есть можно пренебречь вторым слагаемым по сравнению с первым слагаемым. Рассмотрим, например, переход с более высокого энергетического уровня на более низкий. Тогда

$$a_m = \frac{\varepsilon_0 e X_{km}}{2\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{km} - \omega)t} - 1}{(\omega_{km} - \omega)} \right). \quad (5.30)$$

Найдем вероятность перехода:

$$\begin{aligned} |a_m|^2 &= \frac{\varepsilon_0^2 e^2 X_{km}^2}{4\hbar^2} \left(\frac{1 + 1 - e^{i(\omega_{km} - \omega)t} - e^{-i(\omega_{km} - \omega)t}}{(\omega_{km} - \omega)^2} \right) = \\ &= \frac{\varepsilon_0^2 e^2 X_{km}^2 2(1 - \cos(\omega_{km} - \omega)t)}{4\hbar(\omega_{km} - \omega)^2} = \\ &= \frac{\varepsilon_0^2 e^2 X_{km}^2 \sin^2 \frac{(\omega_{km} - \omega)t}{2}}{2\hbar^2 (\omega_{km} - \omega)^2}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Полученное выражение представляет собой вероятность перехода с уровня k на уровень m за время t и в единичном интервале частот. Это означает, что из всего непрерывного спектра электромагнитного излучения берется только одна частота ω , окруженная единичным интервалом $d\omega = 1$. В случае, когда интервал не единичный, а частота может быть любой, для вероятности перехода имеем

$$W_{km} = \int_0^{\infty} |a_m|^2 d\omega. \quad (5.32)$$

Для удобства перейдем от ω к ν :

$$\omega = 2\pi\nu, \quad (5.33)$$

$$W_{km} = \frac{\varepsilon_0^2 e^2 X_{km}^2}{\pi \hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \pi(\nu_{km} - \nu)t}{(\nu_{km} - \nu)^2} d\nu. \quad (5.34)$$

Преобразуем это выражение:

$$W_{km} = \frac{\pi^2 t \varepsilon_0^2 e^2 X_{km}^2}{\hbar^2 4} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \pi(-\nu_{km} + \nu)t}{(-\nu_{km} + \nu)^2 \pi^2 t^2} d(\nu - \nu_{km}) \pi t = \quad (5.35)$$

$$= \frac{\varepsilon_0^2 e^2 X_{km}^2 t}{4 \hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \chi}{\chi^2} d\chi, \quad \chi = (\nu - \nu_{km}) \pi t. \quad (5.36)$$

Полученный интеграл известен, его значение равно $\pi/2$. Тогда

$$W_{km} = \frac{\pi \varepsilon_0^2 e^2 X_{km}^2}{8 \hbar^2} t. \quad (5.37)$$

Итак, вероятность перехода $k \rightarrow m$ за время t оказывается пропорциональной времени, следовательно, вероятность перехода в единицу времени уже не зависит от времени и определяется совокупностью двух величин ε_0 и X_{km} . Из электродинамики известно, что $eX_{km} = p_{km}$, p_{km} – дипольный момент перехода.

Вывод 1. Наиболее вероятными переходами являются такие переходы, при которых частота падающей волны совпадает с частотой перехода:

$$\omega = \omega_{km} = \frac{E_k - E_m}{\hbar} \text{ – правило частот Бора.} \quad (5.38)$$

Вывод 2. Вероятность переходов под влиянием излучения пропорциональна интенсивности падающей волны и квадрату дипольного момента перехода, в частности, если для какого-либо сочетания k, m дипольный момент окажется равным нулю, то такой переход невозможен.

5.2. ТИПЫ ПЕРЕХОДОВ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ. КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭЙНШТЕЙНА. ВЫВОД ФОРМУЛЫ ПЛАНКА

Как показывает опыт, в некоторых случаях возможно термодинамическое равновесие между горячим излучающим телом и его собственным излучением. Равновесие означает, что плотность энергии излучения не меняется со временем, не меняется со временем и температура излучающего тела. Такое излучение называется **равновесным тепловым излучением**. Эйнштейн предположил, излучение атома есть следствие двух типов переходов. Первый тип – спонтанный переход. Второй тип – индуцированный переход. Он совершается под влиянием возмущения, роль которого играет падающая электромагнитная волна. Спонтанные переходы происходят самопроизвольно. Кроме этих переходов с излучением, существуют вынужденные переходы с поглощением. В равновесии число переходов вверх и вниз одинаковое за одинаковый промежуток времени. Пусть число переходов с верхнего уровня k на нижний уровень m в единицу времени равно dZ_{km} . Очевидно, это число переходов пропорционально числу электронов на верхних уровнях N_k и вероятности перехода:

$$dZ_{km} = N_k (A_{km} + B_{km} \rho_\nu), \quad (5.39)$$

A_{km} – вероятность спонтанного перехода, $B_{km} \rho_\nu$ – вероятность индуцированного перехода, ρ_ν – спектральная плотность энергии падающего излучения. A и B называются коэффициентами Эйнштейна. Для числа переходов в единицу времени с более низкого уровня на более высокий можно записать

$$dZ_{mk} = B_{mk} \rho_\nu N_m. \quad (5.40)$$

Для равновесного теплового излучения имеем равенство

$$dZ_{km} = dZ_{mk}. \quad (5.41)$$

С учетом предыдущих равенств имеем

$$\frac{N_k}{N_m} = \frac{B_{mk} \rho_\nu}{A_{km} + B_{km} \rho_\nu}. \quad (5.42)$$

Согласно статистической теории Больцмана число атомов или электронов, имеющих при температуре T энергию E_m , пропорционально $e^{-\frac{E_m}{KT}}$:

$$N_m \sim e^{-\frac{E_m}{KT}}. \quad (5.43)$$

K – постоянная Больцмана. Согласно правилу частот Бора

$$E_k - E_m = \hbar\omega. \quad (5.44)$$

Найдем плотность энергии излучения из равенства (5.42):

$$\rho_\nu = \frac{A_{km} e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}}{B_{mk} - B_{km} e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}} = \frac{A_{km}}{B_{mk} e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - B_{km}}. \quad (5.45)$$

Имеем условие симметричности двух коэффициентов Эйнштейна:

$$B_{km} = B_{mk}. \quad (5.46)$$

Тогда

$$\rho_\nu = \frac{A_{km}}{B_{km}} \frac{1}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1 \right)}. \quad (5.47)$$

Аналогичная формула для плотности энергии равновесного теплового излучения была получена Планком и носит его имя. Из сравнения этих формул (см. (1.2)) можно найти соотношение между коэффициентами Эйнштейна:

$$\frac{A_{km}}{B_{km}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}, \quad (5.48)$$

где c – скорость света в вакууме.

Коэффициенты Эйнштейна характеризуют вероятность индуцированных и вынужденных переходов и могут быть вычислены на основе теории излучения. Коэффициенты, характеризующие спонтанные переходы, на основе квантовой механики не могут быть найдены. Они вычисляются в рамках квантовой электродинамики. Итак, для вероятности вынужденных и индуцированных переходов в единицу времени имеем

$$W_{km}^{(1)} = \frac{\pi \epsilon_0^2 e^2 X_{km}^2}{8\hbar^2}. \quad (5.49)$$

Выразим напряженность электрического поля в электромагнитной волне через плотность энергии. В системе единиц СГС получим

$$\rho_v = \frac{1}{8\pi} (\bar{\epsilon}^2 + \bar{H}^2) = \frac{1}{4\pi} \bar{\epsilon}^2, \quad (5.50)$$

где $H \sim \epsilon$ – напряженность магнитного поля. Далее имеем

$$\bar{\epsilon}^2 = \bar{\epsilon}_x^2 + \bar{\epsilon}_y^2 + \bar{\epsilon}_z^2 = 3\bar{\epsilon}_x^2, \quad (5.51)$$

$$\rho_v = \frac{3}{4\pi} \bar{\epsilon}_x^2 = \frac{3}{4\pi} \epsilon_{x0}^2 \langle \cos^2 \omega t \rangle = \frac{3}{8\pi} \epsilon_{0x}^2, \quad (5.52)$$

$$\epsilon_{0x}^2 = \epsilon_0^2 = \frac{8\pi}{3} \rho_v, \quad (5.53)$$

$$W_{km}^{(1)} = \frac{\pi^2 e^2 X_{km}^2}{3\hbar^2} \rho_v. \quad (5.54)$$

С другой стороны,

$$W^{(1)}_{km} = B_{km} \rho_v. \quad (5.55)$$

Сравнивая эти выражения, получаем

$$B_{km} = \frac{\pi^2 p_{km}^2}{3\hbar^2}, \quad p_{km} = eX_{km}. \quad (5.56)$$

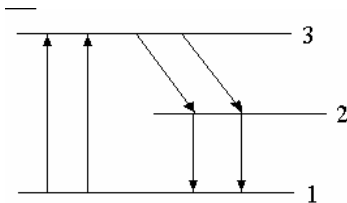


Рис. 11

Предсказанное Эйнштейном индуцированное излучение впоследствии нашло научное применение в технике. На основе индуцированного излучения работают квантовые генераторы света – лазеры. Принцип работы трехуровневого лазера можно пояснить следующим образом: атомы какого-либо вещества,

которое представляет собой рабочее тело лазера, имеют 3 энергетических уровня (рис. 11). Под влиянием внешнего излучения сначала происходят вынужденные переходы 1–3. Затем достаточно быстро переходы 3–2. Уровень 2 является метастабильным в том смысле, что время жизни электронов на этом уровне достаточно велико. Таким образом, на уровне 2 накапливается большое количество электронов. Если теперь вещество попадает во внешнее излучение с частотой, соответствующей переходу 1–2, то образуется мощное индуцированное излучение с частотой

$$\omega_{12} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}. \quad (5.57)$$

5.3. ПРАВИЛА ОТБОРА. СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ АТОМА ВОДОРОДА

Как уже говорилось, в некоторых случаях возможно обращение в ноль дипольного момента перехода p_{km} . В этом случае переход становится невозможным. Для определения всех возможных переходов в системе служат так называемые правила отбора. Сформулируем правило отбора для переходов в случае линейного осциллятора. Для этого вычисляем дипольные моменты переходов:

$$p_{km} \sim X_{km} = \int \Psi_k^* x \Psi_m dx = \int x \Psi_k^* \Psi_m dx. \quad (5.58)$$

Собственные функции линейного осциллятора выражаются через полиномы Чебышева-Эрмита:

$$\Psi_k \sim C_k H_k(\xi), \quad (5.59)$$

$$\xi \sim x, \Psi_m \sim C_m H_m(x), \quad (5.60)$$

$$X_{km} \sim \int x H_k(x) H_m(x) dx. \quad (5.61)$$

Но для полиномов Чебышева-Эрмита существуют следующее рекуррентное соотношение:

$$x H_k(x) = k H_{k-1}(x) + \frac{1}{2} H_{k+1}(x). \quad (5.62)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} X_{km} &\sim \int x H_k(x) H_m(x) dx = \\ &= k \int H_{k-1}(x) H_m(x) dx + \frac{1}{2} \int H_{k+1}(x) H_m(x) dx. \end{aligned} \quad (5.63)$$

В силу ортогональности полиномов Чебышева-Эрмита эти интегралы не равны нулю только в следующих случаях:

$$m = k - 1, \quad m = k + 1. \quad (5.64)$$

Соответственно возможными являются те переходы с уровня k на m , при которых

$$k \rightarrow m = \begin{cases} k-1 \\ k+1 \end{cases}. \quad (5.65)$$

Это означает, что в спектре линейного осциллятора правилами отбора разрешены переходы с изменением главного квантового числа на 1:

$$\Delta n = \pm 1. \quad (5.66)$$

В этом случае

$$E_n = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 (2n + 1). \quad (5.67)$$

Излучается или поглощается энергия, равная

$$E_{n+1} - E_n = \hbar \omega_0 (n + 1) + \frac{1}{2} \hbar \omega_0 - \hbar \omega_0 n - \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \hbar \omega_0. \quad (5.68)$$

Совершенно аналогично могут быть сформулированы или найдены правила отбора для электрона в атоме:

$$X_{km} = \int x \psi_k \psi_m dx. \quad (5.69)$$

Получаются следующие правила отбора:

$$\Delta n - \text{любое},$$

$$\Delta l = \pm 1, \quad (5.70)$$

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

Спектр излучения атома водорода

Уровни энергии водородоподобного атома рассчитываются по формуле

$$E_n = -\frac{k^2 m e^4}{2 \hbar^2 n^2}, \quad (5.71)$$

n — главное квантовое число. При переходе с уровня n на уровень m изменение энергии будет равно

$$E_n - E_m = \frac{k^2 m e^4}{2 \hbar^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (5.72)$$

Соответственно, частота перехода будет равна

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} = \frac{k^2 m e^4}{2 \hbar^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (5.73)$$

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi c}{\lambda}, \quad (5.74)$$

$$\frac{2\pi c}{\lambda} = \frac{k^2 me^4}{2\hbar^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (5.75)$$

Длина волны излучения определится из соотношений:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{k^2 me^4}{4\pi c \hbar^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ или } \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (5.76)$$

Постоянная Ридберга равна $R = \frac{k^2 me^4}{4\pi \hbar^3 c}$.

Все переходы с более верхних уровней на $m = 1$ образуют серию Лаймана, на $m = 2$ – серию Бальмера, на $m = 3$ – серию Пашена, на $m = 4$ – серию Брекета, на $m = 5$ – серию Пфунда.

6. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ

6.1. ОРБИТАЛЬНЫЙ МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ АТОМА

Любой замкнутый ток можно охарактеризовать магнитным моментом. **Магнитным моментом** элементарного замкнутого тока силой I называется вектор \vec{M} , равный

$$\vec{M} = I\vec{\sigma}, \quad (6.1)$$

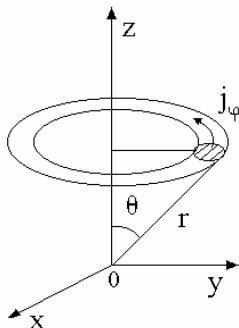


Рис. 12

где $\vec{\sigma}$ – вектор, численно равный площади, ограниченной витком, и направленный по нормали к ней. Известно, что электрон в атоме может совершать какое-либо замкнутое движение около ядра, а поскольку электрон несет на себе заряд, то такое замкнутое движение электрона представляет собой элементарный замкнутый ток. Плотность электрического тока, создаваемого электронами при орбитальном движении, равна

$$\vec{j} = e\vec{S}, \quad (6.2)$$

где \vec{S} – плотность тока вероятности:

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2m_0i} (\psi^* \text{grad}\psi - \psi \text{grad}\psi^*). \quad (6.3)$$

В области тока электрона выберем элементарную трубку тока с сечением $d\sigma$ (заштрихована на рис. 12). Эта элементарная трубка тока создает магнитный момент, ориентированный по оси z , численно равный

$$dM_z = j_n d\sigma \Sigma. \quad (6.4)$$

Σ – площадь, ограниченная трубкой тока. Рассмотрим систему в сферических координатах. Тогда R – радиус площадки тока. При этом

$$j_n = j_\varphi. \quad (6.5)$$

Так как собственная функция электрона содержит множитель, зависящий от φ , то плотность тока вероятности имеет только одну проекцию S_φ . В результате имеем:

$$\vec{j} = e\vec{S}, \quad \vec{S} = \{0, 0, S_\varphi\}, \quad (6.6)$$

$$\Psi = R(r)P_l^{(m_l)}(\theta)e^{im_l\varphi}, \quad (6.7)$$

$$\text{grad}_\varphi\Psi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}, \quad (6.8)$$

$$S_\varphi = \frac{\hbar}{2m_0i} \left(\Psi^* \frac{im_l\Psi}{r \sin \theta} + \Psi \frac{im_l}{r \sin \theta} \Psi^* \right), \quad (6.9)$$

$$j_\varphi = eS_\varphi = \frac{e\hbar m_l}{2m_0 r \sin \theta} |\Psi|^2, \quad (6.10)$$

$$\Sigma = \pi R^2 = \pi(r \sin \theta)^2, \quad (6.11)$$

$$dM_z = \frac{2e\hbar\pi m_l}{2m_0} r \sin \theta d\sigma |\Psi|^2 = \frac{e\hbar m_l}{2m_0} |\Psi|^2 dV. \quad (6.12)$$

Для получения полного магнитного момента электрона нужно просуммировать магнитные моменты всех таких трубок, то есть проинтегрировать по всему объему. По условию нормировки функции Ψ :

$$\int |\Psi|^2 dV = 1. \quad (6.13)$$

Тогда в результате интегрирования получим

$$M_z = \frac{e\hbar}{2m_0} m_l, \quad (6.14)$$

$$\boxed{M_0 = \frac{e\hbar}{2m_0}} \text{ — магнетон Бора,} \quad (6.15)$$

$$\boxed{M_z = M_0 m_l}, \quad (6.16)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l. \quad (6.17)$$

С другой стороны, известно, что проекция момента импульса равна

$$L_z = \hbar m_l. \quad (6.18)$$

$$\frac{M_z}{L_z} = \frac{e}{2m_0} \text{ – гиромангнитное отношение.} \quad (6.19)$$

$$\boxed{M = M_0 \sqrt{l(l+1)}} \text{ – модуль орбитального магнитного} \quad (6.20)$$

момента электрона.

6.2. ГИПОТЕЗА СПИНА. ОПЫТ ШТЕРНА-ГЕРЛАХА

При тщательном исследовании спектров щелочных металлов с одним валентным электроном обнаруживается характерная дублетность этих спектров. Дублетность означает, что, например, переходу $2p \rightarrow 1s$ соответствует не одна спектральная линия, а две близко расположенных. Паули высказал предположение, что дублетность спектров связана с особыми свойствами электрона, которые нельзя обнаружить на основе классической физики. Основываясь на его идее, два физика Юленбек и Гаудсмит предположили, что электрон можно рассматривать как шарик, вращающийся вокруг собственной оси, а поскольку шарик заряженный, то такое вращение заряда означало бы наличие замкнутого тока и собственного магнитного момента электрона. Тогда взаимодействие этого магнитного момента с орбитальным можно было бы рассматривать как взаимодействие двух магнитиков. Это дополнительное взаимодействие в принципе может привести к расщеплению одного энергетического уровня на два близких. В результате такая дублетность спектра может быть объяснена. Однако, когда Юленбек и Гаудсмит сделали соответствующие вычисления, то оказалось, что линейная скорость вращения электрона вокруг своей собственной оси должна была бы быть больше скорости света в вакууме. К тому времени уже было известно, что скорость света есть предельная скорость. Поэтому в дальнейшем от гипотезы электрона как вращающегося твердого шарика отказались. Однако она сыграла роль толчка к пониманию причины дублетности спектров щелочных металлов. Под влиянием опытных фактов физики предположили, что электрон обладает собственной степенью свободы, которая связана с каким-то внутренним движением. Это свойство внутреннего движения было названо спином. **Спин – это собственный механический момент (момент импульса) электрона \vec{S} .**

Свойства спинового момента должны быть аналогичны свойствам орбитального механического момента. Формула квантования орбитального механического момента:

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (6.21)$$

Спиновой момент квантуется по такой же формуле:

$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)}. \quad (6.22)$$

Спиновое квантовое число s иногда называют просто спином. Как известно, всего число состояний с заданным значением квантового числа l равно $2l + 1$. Аналогично с заданным квантовым числом s всего $2s + 1$ состояний. Однако дублетная структура спектра и другие опытные факты показывают, что число собственных состояний электрона всего 2. Таким образом:

$$2s + 1 = 2, \quad (6.23)$$

$$s = 1/2. \quad (6.24)$$

Естественно, что с собственным механическим моментом (спином электрона) должен быть связан и собственный магнитный момент. Как и в случае орбитального магнитного момента, спиновой магнитный момент должен быть связан магнитным квантовым числом. Одновременно магнитное спиновое квантовое число должно квантовать проекцию спина на какое-либо направление:

$$S_z = m_s \hbar. \quad (6.25)$$

$$m_s = \pm 1/2 \text{ – магнитное спиновое квантовое число.} \quad (6.26)$$

Собственный спиновой магнитный момент электрона должен быть равен магнетону Бора:

$$M_s = M_0 = \frac{e\hbar}{2m_0c}. \quad (6.27)$$

Для электрона справедливо постоянство отношений механических и магнитных моментов, а именно:

$$\frac{M_s}{S_z} = const, \quad (6.28)$$

$$M_s = \pm M_0, \quad (6.29)$$

$$M_s = 2m_s M_0, \quad (6.30)$$

$$\frac{M_s}{S_z} = \frac{M_0}{|m_s|\hbar} = 2 \frac{e}{2m_0c} \text{ – гиромангнитное отношение.} \quad (6.31)$$

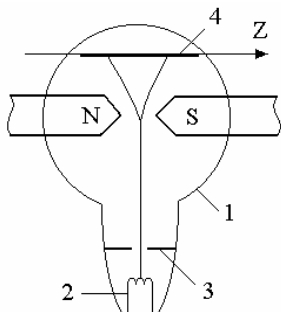


Рис. 13

Для орбитальных моментов гиромангнитное отношение равно

$$\frac{e}{2m_0c} = \frac{M_z}{L_z}. \quad (6.32)$$

Видно, что гиромангнитное отношение для спина оказывается в два раза больше гиромангнитного отношения орбитальных моментов.

Подтверждением наличия у электрона собственного магнитного и механического моментов стали опыты Штерна-Герлаха. Схема опыта Штерна-Герлаха изображена на (рис.

13). На нем обозначены: 1 – вакуумированная трубка, 2 – катод, 3 – диафрагма, 4 – экран. Катод являлся источником атомов серебра, которые, двигаясь к экрану, проходили зазор между полюсами магнита. Осаждаясь на экране, атомы серебра создавали две характерные полоски. Атомы серебра в основном состоянии обладают нулевым механическим и магнитным орбитальным моментами:

$$l = 0 \Rightarrow L = 0 \Rightarrow M_l = 0. \quad (6.33)$$

Если бы электрон не обладал собственным (спиновым) магнитным моментом, то магнитное поле никак не повлияло бы на движение пучка и на экране в центре наблюдалась бы одна полоска. На самом же деле в опытах Штерна-Герлаха наблюдались две полоски, расположенные симметрично относительно центра. Объяснение результатов опыта: на магнитный момент M_s в неоднородном магнитном поле действует сила

$$F_z = M_{sz} \frac{\partial H_z}{\partial z} = m_s 2M_0 \frac{\partial H_z}{\partial z} = \pm M_0 \frac{\partial H_z}{\partial z}. \quad (6.34)$$

Действие этой силы должно было сводиться к тому, что атомы искривляли свою траекторию в сторону оси z либо против оси z , создавая тем самым две полоски на экране, что и было обнаружено.

Основы квантовой механики со спином

Как известно, без учета спина состояние электрона описывается тремя квантовыми числами и соответствующей волновой функцией трех координат:

$$\Psi(x, y, z, t), \quad n, l, m. \quad (6.35)$$

Поскольку наличие спина означает четвертую степень свободы электрона, то к этой тройке чисел добавляется еще одно квантовое число m_s , причем

число состояний с добавлением спина у электрона увеличивается только в 2 раза. Соответствующая волновая функция остается той же, но с положительной и отрицательной проекцией спина:

$$\Psi_+(x, y, z, t), \quad m_s = 1/2, \quad (6.36)$$

$$\Psi_-(x, y, z, t), \quad m_s = -1/2. \quad (6.37)$$

Эти собственные функции электрона со спином образуют множество, которое обычно записывают в виде матрицы-столбца:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix}. \quad (6.38)$$

Можно ввести оператор спина \hat{S} такой, что:

$$\hat{S}\Psi = \hbar\sqrt{s(s+1)}\Psi, \quad (6.39)$$

а также операторы проекции спина:

$$\hat{S}_x\Psi = s_x\Psi, \quad \hat{S}_y\Psi = s_y\Psi. \quad (6.40)$$

В частности, оператор \hat{S}_z действует так:

$$\hat{S}_z\Psi = m_s\hbar\Psi. \quad (6.41)$$

Так как волновая функция образует матрицу-столбец, то оператор тоже должен быть матричным. Общий его вид из алгебры матриц может быть установлен как

$$\hat{S}_z = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}. \quad (6.42)$$

Подействуем этим оператором на матрицу-столбец. Тогда получим

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}b_1 + a_{12}b_2 \\ a_{21}b_1 + a_{22}b_2 \end{pmatrix}. \quad (6.43)$$

Вместо операторов проекции спина \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z вводят матричные операторы $\hat{\sigma}_{x,y,z}$. Эти операторы связаны с операторами проекций спина следующими соотношениями:

$$\hat{S}_{x,y,z} = \frac{1}{2}\hbar\hat{\sigma}_{x,y,z}. \quad (6.44)$$

Имеем:

$$\hat{S}_z \Psi = \hat{S}_z \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \Psi. \quad (6.45)$$

Если же аналогичное соотношение записать для $\hat{\sigma}$, то получим

$$\hat{\sigma}_z \Psi = 1 \Psi. \quad (6.46)$$

Соответственно можно показать, что квадрат оператора $\hat{\sigma}_z$ равен единичной матрице:

$$\hat{\sigma}_z^2 = I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6.47)$$

Аналогично:

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = I. \quad (6.48)$$

Оператор $\hat{\sigma}_z$ можно выбрать в следующем виде:

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.49)$$

Докажем, что при таком виде оператора $\hat{\sigma}_z$ его собственными значениями будут ± 1 :

$$\hat{\sigma}_z \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (6.50)$$

$$\hat{\sigma}_z \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0 \\ -\Psi_- \end{pmatrix} = -1 \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_- \end{pmatrix}. \quad (6.51)$$

Между операторами проекции спина должны существовать такие же перестановочные соотношения, которые имеют место для механического момента L :

$$\hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y = i \hbar \hat{S}_x. \quad (6.52)$$

Аналогичные соотношения могут быть записаны для остальных пар проекций, а также для оператора $\hat{\sigma}$. Пользуясь этими соотношениями, а

также тем свойством операторов, что их квадраты должны являться единичной матрицей, можно найти вид операторов $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}. \quad (6.53)$$

В результате получаются следующие операторы:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (6.54)$$

Эти матрицы получили название матриц Паули. Собственными значениями операторов проекций спина являются проекции спина на соответствующие оси.

6.3. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. ВЕКТОРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

Простейший атом с одним электроном характеризуется четырьмя квантовыми числами l, n, m_l, m_s . Однако в некоторых случаях два из этих квантовых чисел оказываются связанными, и тогда состояние атома характеризуется другим набором квантовых чисел, например, состояние атома или электрона в атоме можно характеризовать вектором орбитального момента

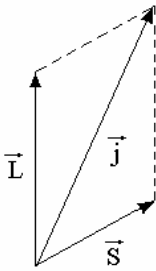


Рис. 14

импульса \vec{L} , спинового механического момента \vec{S} и соответствующими векторами магнитных моментов. Наличие магнитных моментов означает, что существует два вида токов и два вида полей: магнитное орбитальное и магнитное спиновое, которые естественно взаимодействуют между собой. Такое взаимодействие носит название спин-орбитального взаимодействия. В результате спин-орбитального взаимодействия вектора \vec{L} и \vec{S} оказываются связанными между собой, угол между ними остается фиксированным (рис. 14). При этом очевидно, что при движении электрона в атоме сохраняется вектор полного механического момента:

$$\vec{j} = \vec{L} + \vec{S} = const. \quad (6.55)$$

Вектор полного механического момента электрона \vec{j} сохраняет при этом как свою величину, так и свое направление, тогда как векторы \vec{L} и \vec{S} сохраняют только свою величину, то есть они могут прецессировать вокруг

оси \vec{j} . Величина \vec{j} квантуется по тем же формулам, что и остальные моменты:

$$\boxed{|\vec{j}| = \hbar\sqrt{j(j+1)}}, \quad \text{где } j - \text{ квантовое число}, \quad (6.56)$$

$$j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}. \quad (6.57)$$

Квантуется и проекция \vec{j} на выбранное направление:

$$\boxed{j_z = m_j \hbar}, \quad (6.58)$$

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (6.59)$$

В тех случаях, когда спин-орбитальное взаимодействие существенно, состояние электрона должно описываться следующими четырьмя квантовыми числами: n, l, m_j, j . В том случае, когда это взаимодействие несущественно, например в сильном магнитном поле, спин-орбитальная связь разрывается, и тогда состояние электрона характеризуется набором n, l, m_l, m_s . Для квантовых чисел существуют следующие правила отбора:

$$\Delta j = 0, \pm 1, \quad (6.60)$$

$$\Delta m_j = 0, \pm 1, \quad (6.61)$$

$$\Delta m_s = 0. \quad (6.62)$$

Уровни энергии и состояния электрона в атоме в спектроскопии называются термами. Обозначение термов: $1s, 2p, 3d$. С учетом векторной модели атома обозначение термов меняется на следующее:

$$1^2 s_{1/2} \Rightarrow n^{2s+1} X_j. \quad (6.63)$$

Спин-орбитальное взаимодействие. Формула тонкой структуры

Как было сказано раньше, магнитный и спиновый моменты взаимодействуют и это взаимодействие должно вносить определенный вклад в энергию электрона. Найдем этот вклад, считая спин-орбитальное взаимодействие возмущением. Согласно теории возмущений первая поправка к энергии ΔE вычисляется по формуле

$$\Delta E_k = \int \psi_k^* \hat{U} \psi_k dx, \quad (6.64)$$

где U – оператор потенциальной энергии возмущения. Найдем потенциальную энергию спин-орбитального взаимодействия. Для этого перейдем в систему отсчета, связанную с электроном, где ядро движется, образуя замкнутый электрический ток. По закону Био-Савара-Лапласа, напряженность поля такого тока равна

$$\vec{H} = \frac{q[\vec{v} \times \vec{r}]}{cr^3}, \quad (\text{система единиц СГС}). \quad (6.65)$$

где c – скорость света в вакууме, q – заряд ядра. Далее имеем

$$\vec{H} = -\frac{Ze}{m_0c} \frac{[\vec{r} \times \vec{v}]m_0}{r^3} = -\frac{Ze}{m_0c} \frac{\vec{L}}{r^3}. \quad (6.66)$$

\vec{L} – момент импульса электрона. Это магнитное поле, создаваемое движением ядра, взаимодействует с собственным магнитным моментом электрона. Из электродинамики известно, что при этом потенциальная энергия равна

$$U' = -(\vec{M}_s \vec{H}). \quad (6.67)$$

U' – энергия магнитного момента во внешнем магнитном поле. Для потенциальной энергии получаем

$$U' = \frac{Ze}{m_0c} \frac{1}{r^3} (\vec{M}_s \vec{L}). \quad (6.68)$$

Такова потенциальная энергия в системе отсчета, связанной с электроном. Если сделать пересчет этой энергии в неподвижной системе координат, то получится

$$U = \frac{Ze}{2m_0c} \frac{1}{r^3} (\vec{M}_s \vec{L}). \quad (6.69)$$

Тогда поправка к энергии электрона равна

$$\Delta E_k = \bar{U} = \frac{Ze}{2m_0c} (\vec{M}_s \vec{L}) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (6.70)$$

Среднее значение $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ вычисляется через собственные функции электрона в атоме. Вычисления представляют собой большую математическую трудность, поэтому запишем только окончательный результат:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_1^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}, \quad a_1 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}, \quad (6.71)$$

a_1 – первый боровский радиус. Далее имеем

$$\left(\vec{M}_s \vec{L} \right) = M_s L \cos(\alpha) = 2\eta \left(\vec{S} \vec{L} \right), \quad (6.72)$$

где \vec{S} – спиновой механический момент, α – угол между $\left(\vec{M}_s \vec{L} \right)$, η – гироманнитное отношение. Тогда

$$\left(\vec{M}_s \vec{L} \right) = \frac{e}{m_0 c} S L \cos \alpha. \quad (6.73)$$

Вектор полного механического момента электрона равен

$$\vec{j} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (6.74)$$

Далее имеем

$$|\vec{j}|^2 = L^2 + S^2 + 2(\vec{L}\vec{S}), \quad (6.75)$$

$$\vec{L}\vec{S} = \frac{|\vec{j}|^2 - L^2 - S^2}{2}, \quad (6.76)$$

$$|\vec{j}|^2 = \hbar^2 j(j+1). \quad (6.77)$$

В результате имеем следующую поправку к энергии:

$$\Delta E_n = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2 (l(l+1) + s(s+1) - j(j+1))}{4m_0^2 c a_1^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}. \quad (6.78)$$

Обозначим

$$R = \frac{e^2 \hbar^2}{4m_0^2 c a_1^3}. \quad (6.79)$$

Рассмотрим два случая:

$$1. \quad j = l + 1/2, \quad (6.80)$$

$$\Delta E_n = \frac{Z^2 R \left(l^2 + l + \frac{1}{4} + \frac{1}{2} - l^2 - 2l - \frac{3}{4} \right)}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} = \quad (6.81)$$

$$= -\frac{Z^4 R}{n^3(l + \frac{1}{2})(l + 1)}.$$

$$2. j = l - 1/2, \quad (6.82)$$

$$\Delta E_n = \frac{Z^2 R(l^2 + l + \frac{1}{4} + \frac{1}{2} - l^2 + \frac{1}{4})}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} =$$

$$= -\frac{Z^4 R}{n^3(l + \frac{1}{2})}.$$

К одному и тому же уровню имеем две разных поправки, в результате уровень расщепляется на два подуровня. Все термы, кроме термина $n = 1$ ($l = 0, j = \frac{1}{2}$), расщепляются на два подуровня. Этим и обусловлена дублетность спектров.

Однако на самом деле истинные поправки ΔE_n несколько отличаются от тех, которые получены, поскольку задача была решена в классическом приближении. Если учесть релятивистские эффекты, то оператор Гамильтона следует записать в виде

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}, \quad (6.84)$$

$$\hat{T} = m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \hat{v}^2/c^2}} - 1 \right], \quad (6.85)$$

где m_0 – масса покоя электрона, а \hat{v} – оператор его скорости:

$$\hat{v} = \frac{\hat{p}}{m_0}. \quad (6.86)$$

Разложим оператор кинетической энергии в ряд Тейлора:

$$\hat{T} = m_0 c^2 \left[1 + \frac{1\hat{p}^2}{2m_0^2 c^2} + \frac{3\hat{p}^4}{8m_0^4 c^4} + \dots - 1 \right]. \quad (6.87)$$

Слагаемое \hat{p}^4 является релятивистской поправкой. Записывая уравнение Шредингера с релятивистской поправкой и пользуясь теорией возмущений, можно найти смещение энергетических уровней за счет релятивистского эффекта. Это найденное смещение следует просуммировать с тем смещением, которое получается из-за спин-орбитального взаимодействия. В результате получается следующая формула для смещения уровней:

$$\Delta E_n = \frac{Z^4 R}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right). \quad (6.88)$$

Это **формула тонкой структуры**. Из нее следует, что s -термы смещаются, но не расщепляются, остальные термы расщепляются на два, так как для них $j = l \pm \frac{1}{2}$. Уровни энергии без учета дополнительных взаимодействий и эффектов вырождены, то есть одному и тому же значению энергии (уровню) соответствует несколько волновых функций. При учете дополнительных взаимодействий вырождение частично снимается, то есть вместо одного уровня появляется два, кратность вырождения уменьшается на 1.

6.4. СЛОЖНЫЙ И ПРОСТОЙ ЭФФЕКТЫ ЗЕЕМАНА

При исследовании спектров излучений различных веществ, помещенных во внешнее магнитное поле, Зеeman обнаружил, что вместо одной спектральной линии в спектре атомов без магнитного поля в магнитном поле возникает две дополнительные линии. Этот эффект получил название простого эффекта Зеемана. При увеличении разрешимости спектральных приборов обнаружилось, что на самом деле вместо трех линий в эффекте Зеемана может быть до десятка линий, расположенных достаточно близко друг к другу. Этот эффект, который проявляется в области слабых полей, называется аномальным, или сложным эффектом Зеемана. В дальнейшем оказалось, что простой эффект Зеемана тоже наблюдается, но в сильных магнитных полях. Понятие сильного и слабого магнитного полей должно быть связано с собственным магнитным полем атомов. Слабым полем следует считать то, которое не разрывает спин-орбитальной связи, и, наоборот, сильным считать поле, в которой спин-орбитальная связь разрывается.

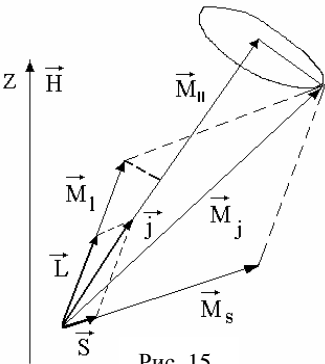


Рис. 15

Рассмотрим атом в слабом магнитном поле. Предположим, магнитное поле ориентировано по оси z (рис. 15). При наличии спин-орбитального взаимодействия сохраняется вектор \vec{j} по направлению и по величине, тогда как векторы \vec{L} и \vec{S} прецессируют вокруг оси \vec{j} , вместе с ними прецессирует и вектор \vec{M}_j . Потенциальная энергия взаимодействия внешнего магнитного поля с магнитным моментом электрона равна

$$U = -(\vec{M}_j \vec{H}). \quad (6.89)$$

Согласно теории возмущений поправка к энергии электрона:

$$\Delta E_n = -\langle M_j H \cos(\vec{M}_j, \vec{H}) \rangle = -(\langle \vec{M}_j \rangle \cdot \vec{H}) \cos(\vec{j}, z). \quad (6.90)$$

Далее имеем

$$\langle \vec{M}_j \rangle = \vec{M}_j, \quad (6.91)$$

$$\Delta E_n = -(M_j H) \cos(\vec{j}, z), \quad (6.92)$$

$$\begin{aligned} M_j &= M_l \cos(\vec{j}, \vec{l}) + M_s \cos(\vec{j}, \vec{s}) = \\ &= \frac{e\hbar}{2m_0} [l_* \cos(\vec{j}, \vec{l}) + 2s_* \cos(\vec{j}, \vec{s})], \end{aligned} \quad (6.93)$$

где введено обозначение

$$l_* = \sqrt{l(l+1)}. \quad (6.94)$$

Все обозначения со звездочкой расшифровываются аналогично. Для нахождения косинусов в (6.93) запишем

$$\vec{j} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (6.95)$$

$$S^2 = |\vec{j}|^2 + L^2 - 2(\vec{j}\vec{L}). \quad (6.96)$$

Отсюда

$$\cos(\vec{l}, \vec{j}) = \frac{l_*^2 + j_*^2 - s_*^2}{2l_* j_*}. \quad (6.97)$$

Аналогично находится второй косинус. В итоге получаем

$$M_{II} = M_0 \left(\frac{j_*^2 + l_*^2 - s_*^2 + 2j_*^2 + 2s_*^2 - 2l_*^2}{2j_*} \right) =$$

$$= M_0 \left(\frac{3j_*^2 + s_*^2 - l_*^2}{2j_*^2} \right) j_* = M_0 g j_*, \quad (6.98)$$

$$g = 1 + \frac{j_*^2 + s_*^2 - l_*^2}{2j_*^2} \text{ — множитель Ланде,} \quad (6.99)$$

$$\Delta E_n = -(\vec{M}_{II} \vec{H}) \cos(\vec{j}, z) = M_0 g j_* H \cos(\vec{j}, z) =$$

$$= M_0 g m_j H. \quad (6.100)$$

Пояснение к предыдущей формуле:

$$\frac{\hbar \sqrt{j(j+1)} \cos(\vec{j}, \vec{z})}{\hbar} = \frac{m_j \hbar}{\hbar} = m_j. \quad (6.101)$$

Итак, окончательно имеем

$$\boxed{\Delta E_n = M_0 H g m_j}. \quad (6.102)$$

Рассмотрим изменение частот переходов между двумя уровнями:

$$E_1^{(0)} + \Delta E_1 = E_1, \quad E_2^{(0)} + \Delta E_2 = E_2, \quad (6.103)$$

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \underbrace{\frac{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}{\hbar}}_{\omega_0} + \underbrace{\frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{\hbar}}_{\Delta \omega}, \quad (6.104)$$

$$\Delta \omega = \frac{M_0 H}{\hbar} (m_{j2} g_2 - m_{j1} g_1), \quad (6.105)$$

$$m_j = -j, -j+1, \dots, +j. \quad (6.106)$$

Отметим, что все переходы между уровнями должны подчиняться правилам отбора по всем квантовым числам. На рис. 16 показано расщепление уровней энергии атома в слабом магнитном поле и для примера стрелкой показан один из возможных переходов электрона.

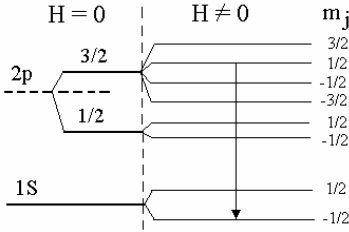


Рис. 16

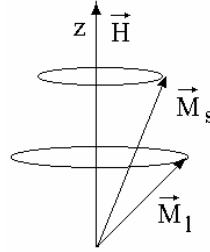


Рис. 17

Рассмотрим теперь эффект Зеемана в сильном поле. Сильным будем называть такое поле, которое разрывает спин-орбитальную связь, так что \vec{M}_l , \vec{M}_s совершают независимые прецессионные движения вокруг внешнего поля (рис. 17). В этом случае дополнительная энергия взаимодействия каждого магнитного момента с внешним полем равна

$$U = -(\vec{M}_l \vec{H}) - (\vec{M}_s \vec{H}). \quad (6.107)$$

Согласно теории возмущений поправка к энергетическому уровню n будет определяться как среднее значение:

$$\Delta E_n = \langle U \rangle = -(\langle \vec{M}_l \rangle \vec{H}) - (\langle \vec{M}_s \rangle \vec{H}). \quad (6.108)$$

Очевидно, что в результате прецессии среднее значение векторов $\langle \vec{M} \rangle$:

$$\langle \vec{M} \rangle = M_z \vec{k}. \quad (6.109)$$

Так как напряженность магнитного поля тоже ориентирована по оси z , то

$$\Delta E_n = -(M_{lz} + M_{sz}) \vec{H}. \quad (6.110)$$

Известно, что

$$M_{lz} = m_l M_0, \quad (6.111)$$

$$M_{sz} = 2m_s M_0. \quad (6.112)$$

Таким образом:

$$\Delta E_n = M_0 H (m_l + 2m_s) = M_0 \vec{H} (m_l \pm 1). \quad (6.113)$$

Рассмотрим, на сколько линий происходит расщепление одной спектральной линии:

$$\Delta E_2 = M_0 H (m_{l2} \pm 1), \quad (6.114)$$

$$\Delta E_1 = M_0 H (m_{l1} \pm 1), \quad (6.115)$$

$$\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \underbrace{\frac{E_2 - E_1}{\hbar}}_{\omega_0} + \underbrace{\frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{\hbar}}_{\Delta\omega_{12}}, \quad (6.116)$$

$$\Delta\omega_{12} = \frac{M_0 H}{\hbar} (\Delta m_{l12}). \quad (6.117)$$

Согласно правилам отбора

$$\Delta m_l = 0, \pm 1. \quad (6.118)$$

Тогда

$$\Delta\omega_{12} = \begin{cases} + \frac{M_0 H}{\hbar} \\ 0 \\ - \frac{M_0 H}{\hbar} \end{cases}. \quad (6.119)$$

Итак, в сильном магнитном поле получается простой эффект Зеемана, то есть наблюдаются три спектральных линии. Результаты, получающиеся в теории, прекрасно совпадают с экспериментальными результатами как в качественном, так и в количественном отношении.

Все задачи, которые были рассмотрены выше, относились к одноэлектронным атомам либо к атомам с одним валентным электроном. Перейдем к рассмотрению многоэлектронных атомов.

7. ТЕОРИЯ АТОМОВ СО МНОГИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

7.1. ПРИНЦИП ТОЖДЕСТВЕННОСТИ МИКРОЧАСТИЦ И ЕГО СЛЕДСТВИЯ

Как известно, согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга у микрочастицы нельзя одновременно сколь угодно точно измерить координату и соответствующую проекцию импульса. Это приводит к тому, что микрочастица при ее движении не может иметь какую-либо определенную траекторию. Допустим, что в начальный момент времени две одинаковые частицы пронумерованы. Поскольку у них нет определенных траекторий, то в последующие моменты времени неясно, где какая частица будет находиться (рис. 18). Это означает, что одинаковые частицы неразличимы, то есть тождественны. Другими словами, перестановка двух микрочастиц в коллек-

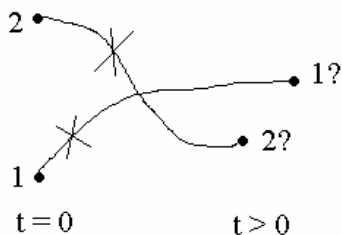


Рис. 18

тиве будет изменять состояние коллектива (системы) в целом. Это есть формулировка **принципа тождественности микрочастиц**.

Рассмотрим систему двух частиц, которые описываются волновой функцией $\Psi(x_1, x_2)$, где x_1, x_2 – совокупность всех координат частиц. Введем оператор перестановки частиц \hat{P} . Тогда, в соответствии с принципом тождественности частиц, после действия этого оператора новая волновая

$$\hat{P}\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1) = a\Psi(x_1, x_2), \quad a = const. \quad (7.1)$$

функция будет отличаться от старой только несущественным постоянным множителем:

$$\hat{P}^2\Psi(x_1, x_2) = a\hat{P}\Psi(x_1, x_2) = a^2\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_1, x_2). \quad (7.2)$$

Отсюда следует, что

$$a^2 = 1 \quad \text{или} \quad a = \pm 1. \quad (7.3)$$

Таким образом, по отношению к перестановке любых двух частиц в коллективе волновая функция системы частиц либо не изменяется, либо изменяет знак на противоположный. Волновые функции, не изменяющие знак при перестановке частиц, называются **симметричными**, волновые функции, изменяющие знак на противоположный, называются **антисимметричными**:

$$\Psi_S(x_1, x_2) = \Psi_S(x_2, x_1), \quad (7.4)$$

$$\Psi_A(x_1, x_2) = -\Psi_A(x_2, x_1). \quad (7.5)$$

Здесь идет речь о полных волновых функциях, включающих координатную и спиновую части. Оказывается, что в природе встречаются два типа частиц. Коллективы частиц первого типа всегда описываются антисимметричными волновыми функциями. Эти частицы называются **фермионами** и имеют полуселый спин. Второй тип частиц – это частицы, системы которых всегда описываются только симметричными волновыми функциями, они имеют целый спин, включая ноль. Такие частицы называются **бозонами**. Примером

бозона является фотон, фермиона – электрон. Элементарные бозоны – это всегда кванты некоторых полей, тогда как фермионы – частицы вещества.

Обменное вырождение

Рассмотрим две частицы, которые находятся в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками (рис. 19). Найдем собственные значения и собственные функции системы двух частиц. Для этого запишем уравнение Шредингера и произведем в нем разделение переменных:

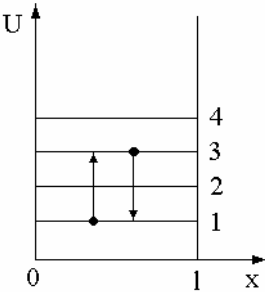


Рис. 19

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (7.6)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{U}_1 + \hat{U}_2 + \hat{U}_{12} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}, \quad (7.7)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{2m}{\hbar} E\psi = 0, \quad (7.8)$$

$$\psi(x_1, x_2) = \psi^{(1)}(x_1) \cdot \psi^{(2)}(x_2), \quad (7.9)$$

$$\frac{\psi^{(1)''}}{\psi^{(1)}} + \frac{\psi^{(2)''}}{\psi^{(2)}} = -k^2, \quad k^2 = k_1^2 + k_2^2, \quad (7.10)$$

$$\frac{\psi^{(1)''}}{\psi^{(1)}} + \frac{\psi^{(2)''}}{\psi^{(2)}} + k_2^2 = -k_1^2. \quad (7.11)$$

В результате разделения переменных получаем два уравнения типа уравнения гармонических колебаний:

$$1. \quad \Psi^{(1)''} + k_1^2 \Psi^{(1)} = 0 \Rightarrow \Psi^{(1)} = c_1 \sin k_1 x_1, \quad (7.12)$$

$$2. \quad \frac{\Psi^{(2)''}}{\Psi^{(2)}} = k_1^2 - k^2 = -k_2^2 \Rightarrow \Psi^{(2)} = c_2 \sin k_2 x_2, \quad (7.13)$$

$$\Psi(x_1, x_2) = c \sin k_1 x_1 \sin k_2 x_2. \quad (7.14)$$

Удовлетворим граничным условиям:

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = l, \quad \Psi = 0 \\ x_2 = l, \quad \Psi = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} k_1 l = \pi n_1 \\ k_2 l = \pi n_2 \end{array}, \quad (7.15)$$

$$k_{1n} = \frac{\pi n_1}{l}, \quad k_{2n} = \frac{\pi n_2}{l}. \quad (7.16)$$

В результате получаем искомые решения:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi(x_1, x_2) = c \sin \frac{\pi n_1}{l} x_1 \sin \frac{\pi n_2}{l} x_2 \\ k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ml^2} (n_1^2 + n_2^2) = E_1 + E_2 \end{array} \right. \quad (7.17)$$

$$(7.18)$$

Пусть частица, условно первая, находится на первом энергетическом уровне, а вторая на третьем (рис. 19). Тогда собственная функция и энергия системы будут равны:

$$\Psi_1(x_1, x_2) = c \sin \frac{\pi}{l} x_1 \sin \frac{3\pi}{l} x_2, \quad (7.19)$$

$$E_{13} = \frac{5\hbar\pi^2}{ml^2}. \quad (7.20)$$

Рассмотрим другой случай. Переставим частицы местами. В этом случае имеем:

$$\Psi_2(x_1, x_2) = c \sin \frac{3\pi}{l} x_1 \sin \frac{\pi}{l} x_2, \quad (7.21)$$

$$E_{31} = \frac{5\hbar\pi^2}{ml^2}. \quad (7.22)$$

Сравнивая оба эти случая, видим, во-первых, что состояние этой системы двукратно вырождено: энергии одинаковы, а состояния отличаются.

Вырождение такого типа носит название **обменного вырождения**. Во-вторых, найденные координатные волновые функции Ψ не удовлетворяют свойствам симметрии, следовательно, не могут рассматриваться как собственные:

$$\Psi_1(x_1, x_2) \neq \Psi_2(x_1, x_2). \quad (7.23)$$

Однако из Ψ_1 и Ψ_2 можно построить комбинацию, которая была бы либо антисимметричной по отношению к перестановке частиц, либо симметричной. Произвольная комбинация будет такого вида:

$$\Psi = \alpha\Psi_1 + \beta\Psi_2. \quad (7.24)$$

А комбинации, удовлетворяющие условиям симметрии, будут следующими:

$$\Psi_S = \alpha(\Psi_1 + \Psi_2), \quad (7.25)$$

$$\Psi_A = \alpha(\Psi_1 - \Psi_2). \quad (7.26)$$

Проверим:

$$\begin{aligned} & \alpha(\Psi_1(x_1, x_2) + \Psi_2(x_2, x_1)) = \\ & = \alpha(\Psi_1(x_2, x_1) + \Psi_2(x_1, x_2)). \end{aligned} \quad (7.27)$$

Таким образом, найден способ построения симметричных и антисимметричных комбинаций системы двух частиц. Постоянная α находится из условия нормировки волновой функции.

Принцип Паули

Итак, в случае двух частиц симметричная волновая функция может быть записана в виде

$$\Psi_S = \alpha(\Psi_1(x_1) \cdot \Psi_2(x_2) + \Psi_1(x_2) \cdot \Psi_2(x_1)) = \alpha(\Psi_{12} + \Psi_{21}). \quad (7.28)$$

Антисимметричная:

$$\Psi_A = \alpha(\Psi_1(x_1) \cdot \Psi_2(x_2) - \Psi_1(x_2) \cdot \Psi_2(x_1)) = \alpha(\Psi_{12} - \Psi_{21}). \quad (7.29)$$

Ψ_{12} – состояние системы, когда первая частица находится в первом состоянии, вторая – во втором, Ψ_{21} – состояние, в котором частицы поменялись местами. Если частицы не взаимодействуют, то каждому из этих состояний соответствует одна и та же энергия, то есть имеет место обменное вырождение. Волновую функцию антисимметричного состояния можно представить в виде определителя второго порядка:

$$\Psi_A = \alpha \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \Psi_1(x_2) \\ \Psi_2(x_1) & \Psi_2(x_2) \end{vmatrix}. \quad (7.30)$$

Можно показать, что в случае n частиц симметричная волновая функция будет записываться в виде суммы произведений собственных функций каждой частицы, а антисимметричная функция будет представлена в виде определителя n -го порядка. В первой строчке определителя будут стоять первые состояния частиц, вторая строчка — второе состояние всех частиц и так далее, всего n состояний. Очевидно, если у каких-либо двух частиц состояния совпадают, то в этом случае совпадают два столбца определителя и $\Psi_A = 0$. Следовательно, такое состояние невозможно.

Вывод: Частицы, которые описываются антисимметричными волновыми функциями, не могут совместно находиться в каком-то одном квантовом состоянии. Другими словами, в одном и том же квантовом состоянии может находиться только один фермион и не более. Это утверждение, записанное в двух разных формах, является содержанием **принципа запрета Паули**. Подчиняются принципу запрета только фермионы, то есть, например, электроны.

Состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами n, l, m_l, m_s , которые представляют собой полный набор. Таким образом, согласно принципу запрета Паули, в атоме с одним набором данных квантовых чисел может находиться только один электрон.

Атом гелия в основном состоянии

Атом гелия содержит два электрона, и поэтому его нужно рассматривать с позиции системы частиц. Запишем уравнение Шредингера, описывающее состояние двух электронов в атоме гелия:

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi, \quad (7.31)$$

Ψ – волновая функция для двух электронов. Имеем

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{U}_{12}, \quad (7.32)$$

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + \hat{U}_1, \quad \hat{U}_1 = -\frac{kZe^2}{r_1}, \quad (7.33)$$

Δ_1 – оператор Лапласа по координатам первого электрона, r_1 – радиальная координата первого электрона. Аналогично для второго электрона:

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 + \hat{U}_2, \quad \hat{U}_2 = -\frac{kZe^2}{r_2}. \quad (7.34)$$

Потенциальная энергия взаимодействия двух электронов равна

$$\hat{U}_{12} = \frac{ke^2}{r_{12}}, \quad (7.35)$$

r_{12} – расстояние между электронами. Будем считать, что взаимодействие электронов есть возмущение и оба электрона находятся в основном состоянии (первый энергетический уровень). Рассмотрим сначала невозмущенную задачу. Для ее решения применим метод разделения переменных:

$$\hat{H}_1 \Psi^{(0)} + \hat{H}_2 \Psi^{(0)} = E \Psi^{(0)}, \quad (7.36)$$

$$\Psi^{(0)} = \Psi_1(x_1) \Psi_2(x_2), \quad (7.37)$$

$$\Psi_2 \hat{H}_1 \Psi_1 + \Psi_1 \hat{H}_2 \Psi_2 = \hat{E} \Psi_1 \Psi_2, \quad (7.38)$$

$$\frac{\hat{H}_1 \Psi_1}{\Psi_1} = -\frac{\hat{H}_2 \Psi_2}{\Psi_2} + E = E_1, \quad (7.39)$$

$$1. \quad \hat{H}_1 \Psi_1 = E_1 \Psi_1. \quad (7.40)$$

$$2. \quad \hat{H}_2 \Psi_2 = (E - E_1) \Psi_2 = E_2 \Psi_2. \quad (7.41)$$

Получили два уравнения Шредингера по отдельности для первого и второго электрона, каждое из которых совпадает с уравнением для одного электрона в водородоподобном атоме. Следовательно, решение этих уравнений известно; в частности, волновые функции основного состояния первого и второго электронов равны

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr_1}{a_1}}, \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr_2}{a_1}}, \quad (7.42)$$

a_1 – радиус первой боровской орбиты. Невозмущенная энергия двух электронов:

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 = 2E_1. \quad (7.43)$$

Введем новые обозначения:

$$\rho_1 = \frac{2Zr_1}{a_1}, \quad \rho_2 = \frac{2Zr_2}{a_1}. \quad (7.44)$$

Для определения поправки к энергии воспользуемся теорией возмущений:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = 2E_1 + E^{(1)}, \quad (7.45)$$

$$E^{(1)} = \int \Psi^{(0)} \hat{U}_{12} \Psi^{(0)} dx_1 dx_2, \quad (7.46)$$

$$dx_1 = r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1, \quad dx_2 = r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\varphi_2. \quad (7.47)$$

Переходя к ρ , получим

$$dx_1 = \left(\frac{a_1}{2Z} \right)^3 \rho_1^2 \sin \theta_1 d\rho_1 d\theta_1 d\varphi_1, \quad (7.48)$$

$$dx_2 = \left(\frac{a_1}{2Z} \right)^3 \rho_2^2 \sin \theta_2 d\rho_2 d\theta_2 d\varphi_2, \quad (7.49)$$

$$r_{12} = \frac{a_1 \rho_{12}}{2Z}, \quad (7.50)$$

$$E^{(1)} = \frac{2Z}{a_1} \left(\frac{a_1}{2Z} \right)^6 e^2 \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3+3} \frac{1}{\hbar^2} \times$$

$$\times \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^{-(\rho_1 + \rho_2)}}{\rho_{12}} \rho_1^2 \rho_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\rho_1 d\rho_2 d\theta_2 d\theta_1 d\varphi_1 d\varphi_2. \quad (7.51)$$

Полученный интеграл на самом деле шестикратный, так как каждый из записанных интегралов должен вычисляться дважды. Его значение равно $20\pi^2$. В результате для поправки к энергии получаем

$$E^{(1)} = \frac{kZe^2}{2^5 a_1 \pi^2} 20\pi^2 = \frac{5}{8a_1} kZe^2, \quad a_1 = \frac{\hbar^2}{kme^2}, \quad (7.52)$$

$$E^{(1)} = \frac{5}{8} \frac{Ze^4 mk^2}{\hbar^2} = -\frac{5}{4} ZE_H, \quad E_H = -\frac{k^2 e^4 m}{2\hbar^2}, \quad (7.53)$$

$$E = 2Z^2 E_H - \frac{5}{4} ZE_H = E_H \left(2Z^2 - \frac{5}{4} Z \right). \quad (7.54)$$

Расчет энергии электронов в гелиоподобных атомах (ионах) находится в достаточно хорошем согласии с опытными данными. Фактически найденная энергия по модулю есть энергия ионизации гелиоподобных атомов или ионов.

Атом гелия. Произвольное состояние

В произвольном состоянии электроны в атоме гелия могут находиться на различных энергетических уровнях. При этом если не учитывать их энергию взаимодействия, то система двух электронов будет обладать обменным вырождением. При отсутствии взаимодействия энергия двух электронов, первый из которых находится на уровне i , второй на k :

$$E_{ik} = E_i + E_k. \quad (7.55)$$

При перестановке электронов:

$$E_{ki} = E_k + E_i. \quad (7.56)$$

Эти энергии равны, однако теперь каждому из этих состояний, у которых энергии одинаковы, соответствуют разные волновые функции:

$$\Psi_1^{(0)} = \Psi_i(x_1)\Psi_k(x_2). \quad (7.57)$$

Второму состоянию соответствует

$$\Psi_2^{(0)} = \Psi_i(x_2)\Psi_k(x_1). \quad (7.58)$$

И та и другая волновая функции не обладают свойствами симметрии. Поэтому на самом деле система электронов должна описываться функцией, которая обеспечивала бы свойство симметрии:

$$\Psi^{(0)} = \alpha\Psi_1^{(0)} + \beta\Psi_2^{(0)}. \quad (7.59)$$

Учтем теперь взаимодействие между электронами. По-прежнему будем считать его возмущением. Однако та теория возмущений, которая была применена к невырожденному спектру, здесь не работает. Поэтому рассмотрим теорию возмущений для двукратно вырожденного спектра. Запишем волновую функцию с учетом возмущения в виде

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \Phi, \quad (7.60)$$

Φ – поправка к волновой функции. Энергия с учетом возмущения будет равна

$$E = E_i + E_k + \Delta E. \quad (7.61)$$

Оператор потенциальной энергии возмущения

$$\hat{U}_{12} = \frac{ke^2}{r_{12}}. \quad (7.62)$$

Подставим волновую функцию Ψ в уравнение Шредингера:

$$\hat{H}_1\Psi + \hat{H}_2\Psi + \hat{U}_{12}\Psi = E_{ik}\Psi + \Delta E\Psi. \quad (7.63)$$

Вместо Ψ подставим $\Psi^{(0)} + \Phi$. Тогда в первом приближении получаем

$$\begin{aligned} \hat{H}_1\Psi^{(0)} + \hat{H}_1\Phi + \hat{H}_2\Psi^{(0)} + \hat{H}_2\Phi + \hat{U}_{12}\Psi^{(0)} = \\ = E_i\Psi^{(0)} + E_k\Psi^{(0)} + E_{ik}\Phi + \Delta E\Psi^{(0)}, \end{aligned} \quad (7.64)$$

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Phi - E_{ik}\Phi = (\Delta E - U_{12})\Psi^{(0)}. \quad (7.65)$$

Мы получили неоднородное дифференциальное уравнение для функции Φ . Известно, что оно имеет нетривиальное решение только в том случае, если его правая часть ортогональна собственным функциям невозмущенной задачи. Запишем условие ортогональности:

$$\int \Psi_1^*(\Delta E - U_{12})\Psi^{(0)} dx = 0, \quad (7.66)$$

$$\int \Psi_2^*(\Delta E - U_{12})\Psi^{(0)} dx = 0. \quad (7.67)$$

Это дает

$$\begin{aligned} \alpha \int \Psi_1^* \Delta E \Psi_1 dx - \alpha \int \Psi_1^* U_{12} \Psi_1 dx + \beta \int \Psi_1^* \Delta E \Psi_2 dx - \\ - \beta \int \Psi_1^* U_{12} \Psi_2 dx = 0, \end{aligned} \quad (7.68)$$

$$\int \psi_1^* \Delta E \psi_1 dx = \Delta E \int |\psi_1|^2 dx = \Delta E. \quad (7.69)$$

Введем следующие обозначения:

$$\varepsilon_{11} = \int \psi_1^* U_{12} \psi_1 dx, \quad (7.70)$$

$$\varepsilon_{12} = \int \psi_1^* U_{12} \psi_2 dx. \quad (7.71)$$

Тогда первое условие ортогональности дает

$$\alpha(\Delta E - \varepsilon_{11}) - \beta \varepsilon_{12} = 0. \quad (7.72)$$

Второе условие ортогональности:

$$\begin{aligned} & \alpha \int \psi_2^* \Delta E \psi_1 dx - \alpha \int \psi_2^* U_{12} \psi_1 dx - \\ & - \beta \int \psi_2^* U_{12} \psi_2 dx + \beta \int \psi_2^* \Delta E \psi_2 dx = 0. \end{aligned} \quad (7.73)$$

Обозначим

$$\varepsilon_{12} = \int \psi_2^* U_{12} \psi_1 dx, \quad (7.74)$$

$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_{11} = \int \psi_2^* U_{12} \psi_2 dx. \quad (7.75)$$

Оба условия ортогональности в результате сводятся к системе уравнений относительно α и β :

$$\begin{cases} \alpha(\Delta E - \varepsilon_{11}) - \beta \varepsilon_{12} = 0 \\ -\alpha \varepsilon_{12} + \beta(\Delta E - \varepsilon_{11}) = 0 \end{cases}. \quad (7.76)$$

Эта система уравнений является однородной. Для того чтобы она имела нетривиальное решение, требуется, чтобы ее главный определитель обращался в ноль:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \Delta E - \varepsilon_{11} & -\varepsilon_{12} \\ -\varepsilon_{12} & \Delta E - \varepsilon_{11} \end{vmatrix}, \quad (7.77)$$

$$(\Delta E - \varepsilon_{11})^2 - \varepsilon_{12}^2 = 0, \quad (7.78)$$

$$\Delta E_1 = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{12} \Rightarrow \alpha = \beta, \quad (7.79)$$

$$\Delta E_1 = \varepsilon_{11} - \varepsilon_{12} \Rightarrow \alpha = -\beta. \quad (7.80)$$

В результате получаем две волновые функции, обладающие свойством симметрии:

$$\Psi_S^{(0)} = \alpha(\Psi_1 + \Psi_2), \quad \Psi_A^{(0)} = \alpha(\Psi_1 - \Psi_2). \quad (7.81)$$

Из условия нормировки находим $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Каждому из симметризованных состояний с учетом взаимодействия между электронами соответствует своя энергия:

$$E_S = E_{ik} + \epsilon_{11} + \epsilon_{12}, \quad (7.82)$$

$$E_A = E_{ik} + \epsilon_{11} - \epsilon_{12}. \quad (7.83)$$

Выясним физический смысл поправок ϵ_{11} и ϵ_{12} . Имеем

$$\epsilon_{11} = \int \Psi_1^* U_{12} \Psi_1 dx_{12}, \quad U = \frac{ke^2}{r_{12}}. \quad (7.84)$$

$$\Psi_1 = \Psi_i(x_1)\Psi_k(x_2), \quad (7.85)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} &= \int \frac{ke^2}{r_{12}} \Psi_i^*(x_1)\Psi_k^*(x_2)\Psi_i(x_1)\Psi_k(x_2) dx_1 dx_2 = \\ &= \int \frac{ke|\Psi_i(x_1)|^2 e|\Psi_k(x_2)|^2}{r_{12}} dx_1 dx_2 = \int \frac{k\rho_1\rho_2}{r_{12}} dx_1 dx_2. \end{aligned} \quad (7.86)$$

Видно, что этот интеграл описывает обычное электростатическое взаимодействие электронов и называется кулоновским. Для второй поправки имеем

$$\begin{aligned} \epsilon_{12} &= \int \frac{ke^2}{r_{12}} \Psi_i^*(x_1)\Psi_k^*(x_2)\Psi_i(x_2)\Psi_k(x_1) dx_1 dx_2 = \\ &= \int \frac{ke\Psi_i^*(x_1)\Psi_k(x_1)e\Psi_k^*(x_2)\Psi_i(x_2)}{r_{12}} dx_1 dx_2. \end{aligned} \quad (7.87)$$

Аналогии этому интегралу в классической физике нет. Соответствующая поправка к энергии носит название обменной поправки, а интеграл называется **обменным**. Ошибочным было бы считать, что обменная энергия – это новый вид энергии, на самом деле это есть только название энергии электростатического взаимодействия, вычисленной по законам не классической, а квантовой механики. Как оказывается, взаимодействие в обменной форме

характерно для всех видов взаимодействия частиц. В частности, в конце 30-х годов прошлого столетия было показано, что явление ферромагнетизма может быть объяснено только на основе обменного характера взаимодействия между атомами и электронами.

Как видно, обменная энергия антисимметричного состояния электронов меньше, чем энергия симметричного состояния:

$$E_s = E_{ik} + \epsilon_{11} + \epsilon_{12}, \quad E_A = E_{ik} + \epsilon_{11} - \epsilon_{12}. \quad (7.88)$$

Обратимся теперь к полной волновой функции. Если спиновую часть волновой функции обозначить $\varphi_+(m_s = +1/2)$, $\varphi_-(m_s = -1/2)$, то можно построить следующие симметризованные комбинации по спину для двух электронов (в скобках условно указан номер электрона):

$$1) \varphi_s = \varphi_+(1)\varphi_+(2), \uparrow\uparrow; \quad (7.89)$$

$$2) \varphi_s = \varphi_-(1)\varphi_-(2), \downarrow\downarrow; \quad (7.90)$$

$$3) \varphi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_+(1)\varphi_-(2) + \varphi_+(2)\varphi_-(1)); \quad (7.91)$$

$$4) \varphi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_+(1)\varphi_-(2) - \varphi_+(2)\varphi_-(1)). \quad (7.92)$$

Полная волновая функция системы двух электронов (координатная и спиновая) должна быть только антисимметричной:

$$\Psi = \psi(x)\varphi(S). \quad (7.93)$$

В результате получаем следующие комбинации:

$$1) \Psi_A^{(1)} = \psi_A \varphi_S^{(1)}; \quad (7.94)$$

$$2) \Psi_A^{(2)} = \psi_A \varphi_S^{(2)}; \quad (7.95)$$

$$3) \Psi_A^{(3)} = \psi_A \varphi_S^{(3)}; \quad (7.96)$$

$$4) \Psi_A^{(4)} = \psi_S \varphi_A. \quad (7.97)$$

При этом координатные части имеют вид:

$$\psi_{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_i(x_1)\psi_k(x_2) \pm \psi_i(x_2)\psi_k(x_1)). \quad (7.98)$$

Рассмотрим, чему равен полный спин атома в этих четырех состояниях. В каждом из состояний полный спин равен

$$1) S = S_1 + S_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad (m_s = +1); \quad (7.99)$$

$$2) S = S_1 + S_2 = 1 \quad (m_s = -1); \quad (7.100)$$

$$3) S = 1 \quad (m_s = 0); \quad (7.101)$$

$$4) S = 0, \quad (m_s = 0, \quad \psi_A = \psi_S \phi_A). \quad (7.102)$$

В четвертом состоянии полный спин равен нулю вместе с его проекцией. Состояние атома гелия с $S = 1$ образует триплет, а четвертое состояние является синглетом. Опыт показывает, что спектральные серии излучения атома гелия напоминают аналогичные серии атома водорода, но каждая серия повторяется дважды. Первоначально, когда этот факт был обнаружен опытным путем, физики считали, что гелий может находиться в двух состояниях или имеются два сорта гелия: паргелий и ортогелий. Однако после того как была построена квантовая теория атома гелия, оказалось, что двойственность серий связана с тем, что возможные состояния атома гелия разбиваются на две подгруппы: синглетную и триплетную. Действительно, энергетически синглетное и триплетное состояния отличаются, так как антисимметричному состоянию по координатам (симметричному по спинам) соответствует меньшее значение энергии, чем в симметричном состоянии, и, следовательно, электронные переходы в каждой группе будут различаться, хотя и будут напоминать один другого.

Гелий – это второй элемент после водорода по распространенности во Вселенной. Спектральное исследование астрономических тел позволяет выяснить химический состав тел, процентное содержание элементов и другие физические характеристики. Гелий присутствует практически во всех астрономических объектах, поэтому знание особенностей спектра гелия очень важно для науки.

7.2. ТЕОРИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ. ВЕКТОРНЫЕ МОДЕЛИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Периодическая система элементов впервые была построена великим русским ученым Менделеевым. Построена она была на эвристических началах (то есть на гениальных догадках ученого).

Теоретическое объяснение строению периодической системы элементов было дано квантовой механикой. Как известно, состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами либо n, l, j, m_j , где j – полное орбитальное квантовое число. Эта четверка квантовых чисел ис-

пользуется тогда, когда существенно спин-орбитальное взаимодействие. В том случае, когда это взаимодействие оборвано или его можно не учитывать, необходимо использовать следующую четверку: n, l, m_l, m_s . Эта четверка является более общей в том смысле, что позволяет предусмотреть большее число возможных состояний и образует полный набор квантовых чисел для электрона в атоме. Поэтому в теории периодической системы элементов используется именно эта вторая четверка квантовых чисел. Запишем значения, которые могут иметь квантовые числа полного набора:

$$m_s = \pm 1/2, \quad (7.103)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l, \quad (7.104)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots (n - 1), \quad (7.105)$$

$$n = 1, 2, \dots \infty. \quad (7.106)$$

Таким образом, при заданном значении l число возможных состояний будет $2(2l + 1)$.

С фиксированным значением n число возможных квантовых состояний равно

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2 \underbrace{\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1)}_{n^2} = 2n^2. \quad (7.107)$$

В атоме все электроны, находящиеся на одном и том же энергетическом уровне, то есть электроны, имеющие одно и то же значение n , образуют электронный слой. Слои принято обозначать латинскими буквами:

$n =$	1	2	3	4	...
	K	L	M	N	...

Все электроны, имеющие заданные значения n, l , образуют электронную оболочку. Оболочки обозначаются так: $1s, 2s, 2p$ и т.д.

Теория периодической системы элементов базируется на трех основных принципах:

1. Принцип минимума энергии. Система, предоставленная самой себе, занимает состояние с наименьшей возможной энергией.
2. Принцип запрета Паули.
3. Принцип электронейтральности атома в целом.

Атом состоит из ядра и электронов. Ядро состоит из протонов и нейтронов. В атоме равное количество электронов и протонов (электронейтральность). Силы, связывающие ядро с электроном, – электромагнитные силы. Существование атомов есть следствие электромагнитного взаимодействия. При сближении электрона с протоном может произойти захват электрона, при этом электрон попадает в самое низкое энергетическое состояние. Если в масштабе производить увеличение до тех пор, пока ядро не станет величиной с копейку, то тогда первый борковский радиус станет равен примерно одному километру. Сформулированные принципы позволяют построить следующую таблицу.

N	Элемент	L			M		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d
1	H	1					
2	He	2					
3	Li	2	1				
4	Be	2	2				
5	B	2	2	1			
6	C	2	2	2			
7	N	2	2	3			
8	O	2	2	4			
9	F	2	2	5			
10	Ne	2	2	6			
11	Na	2	2	6	1		

Такое идеальное заполнение оболочек имеет место вплоть до калия. У калия и некоторых других элементов наблюдается аномалия в заполнении оболочек, а именно у калия: оболочка $3d$ – пустая, но заполняется оболочка $4s$. Эти аномалии связаны с тем, что при идеальном заполнении оболочек считается, что каждый электрон по отдельности взаимодействует с ядром. На самом деле в многоэлектронных атомах имеется взаимодействие электронов между собой. Такая ситуация приводит к тому, что в некоторых случаях энергетически выгодным для всего атома в целом оказывается более высокое энергетическое состояние последнего электрона.

Из построения системы элементов видно, что различные элементы можно объединить в определенные группы. В группах похожее строение электронных оболочек; в частности, можно выделить группу элементов, у которых заполнены полностью все слои: гелий, неон и так далее. Они образуют группу инертных газов. Свойства элементов этой группы одинаковые. Инертные газы очень слабо взаимодействуют и вступают в реакции с другими веществами именно по причине существования заполненных оболочек. Можно выделить другую группу, у которой в самом внешнем слое находится

всего один электрон. Находясь в наивысшем энергетическом состоянии, этот электрон относительно слабо связан с ядром, так что его можно легко оторвать, эта группа носит название щелочных металлов. Ее свойства также похожи. Все элементы этой группы активны в химическом отношении, они легко взаимодействуют с другими веществами. Аналогично выделяется группа двухвалентных атомов. Валентность определяется либо числом электронов во внешней оболочке, либо числом недостающих электронов до заполнения оболочки. Таким образом, построение периодической системы элементов на основе квантовой теории позволяет объяснить их химические свойства и расположение атомов по группам. Электронная конфигурация атома может быть записана в следующей форме:

$$(1s)^2, (2s)^2(2p)^6, (3s)^2(3p)^6(4s)^1. \quad (7.108)$$

Число электронов в оболочке указано индексом сверху.

Векторные модели многоэлектронных атомов

В многоэлектронных атомах принято выделять два основных типа связей. Связь $L - S$, или связь спин-орбиталь, и связь $j - j$. Типы связей характеризуют схему, по которой происходит образование полного механического момента атома в целом. Для первого типа связей у электронов сначала отдельно складываются орбитальные и спиновые моменты, а затем образуется результирующий момент атома (рис. 20):

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2, \quad \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (7.109)$$

У второго типа связей спиновой и орбитальный моменты сначала образуют полный механический момент, затем эти моменты складываются у отдельных электронов (рис. 21):

$$\vec{j}_1 = \vec{l}_1 + \vec{s}_1, \quad \vec{j}_2 = \vec{l}_2 + \vec{s}_2, \quad \vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2. \quad (7.110)$$

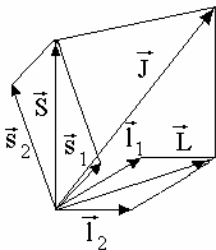


Рис.20

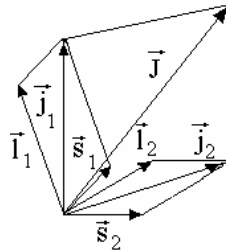


Рис. 21

Как показывают экспериментальные исследования, в большинстве атомов реализуется первый тип связей, второй же встречается редко. При этом имеем следующие формулы квантования и правила сложения квантовых чисел:

$$L_1 = \hbar\sqrt{l_1(l_1 + 1)}, \quad |\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L + 1)}. \quad (7.111)$$

L – квантовое число:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|. \quad (7.112)$$

Аналогично для спина и для полного механического момента атома:

$$|\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S + 1)}, \quad (7.113)$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|, \quad (7.114)$$

$$|\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J + 1)}, \quad (7.115)$$

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad (7.116)$$

Для многоэлектронных атомов связь LS формируется так:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i, \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (7.117)$$

$$|\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J + 1)}, \quad J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad (7.118)$$

Полный магнитный момент атома для такого типа связей определяется как среднее значение $\langle \vec{M}_J \rangle$:

$$\langle \vec{M}_J \rangle = M_0 g \sqrt{J(J + 1)} = M. \quad (7.119)$$

Здесь g – множитель Ланде. Квантовое число J может иметь значение равное нулю:

$$J = 0 \Rightarrow \begin{cases} L = 0 \\ S = 0 \end{cases}. \quad (7.120)$$

Такие атомы называются диамагнитными. Если же

$$J \neq 0, M_J \neq 0, \quad (7.121)$$

то такие атомы парамагнитные.

В заключение укажем спектральные обозначения термов (состояний) многоэлектронных атомов:

$${}^{2S+1}P_J. \quad (7.122)$$

Буква P означает, что квантовое число $L = 1$, если это число будет другим, то и буква будет другая.

7.3. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

В химии известны два типа связей, приводящих к образованию молекул. Первый тип связи – гетерополярная связь – это связь ионного типа, характерная для такой молекулы, как $NaCl$:



Этот тип связи был понят и объяснен до возникновения квантовой механики. Второй тип связи – гомеополярная связь – реализуется в таких молекулах, как, например, молекула H_2 :

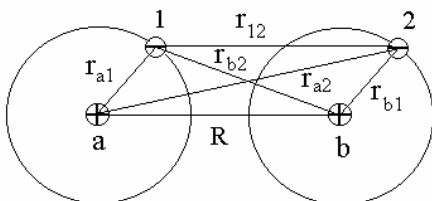


Рис. 22

Молекулу водорода образуют два нейтральных атома водорода. Эту связь оказалось возможным объяснить и понять только в рамках квантовой механики. Рассмотрим простейшую молекулу водорода. Для того чтобы объяснить образование молекулы из нейтральных атомов водорода, требуется вычислить потенциальную энергию взаимодействия двух атомов водорода, находящихся на расстоянии R друг от друга (рис. 22):

$$U(R) = \frac{ke^2}{R} + E(R). \quad (7.125)$$

Первое слагаемое – потенциальная энергия взаимодействия двух протонов, второе слагаемое – энергия двух электронов, которая вычисляется квантово-механически. Сила, действующая в радиальном направлении, равна

$$F_R = - \frac{\partial U}{\partial R} . \quad (7.126)$$

Если $R \rightarrow \infty$, то мы имеем два независимых атома водорода. При этом

$$E(R) \rightarrow 2E_1 . \quad (7.127)$$

E_1 – энергия первого и второго электрона. При сближении атомов в результате взаимодействия электронов с соседними ядрами и между собой появляется поправка к энергии $\varepsilon(R)$, так что

$$E(R) = 2E_1 + \varepsilon(R). \quad (7.128)$$

Так как энергия взаимодействия ядер друг с другом уже учтена, а при фиксированном R ядра практически неподвижны, то поправка определяется взаимодействием электронов и для ее определения можно записать

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (7.129)$$

Ψ – волновая функция системы двух электронов, оператор Гамильтона равен

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + \hat{U}_{1a} + \hat{U}_{2b} + \hat{U}_{1b} + \hat{U}_{2a} + \hat{U}_{12}. \quad (7.130)$$

Расшифровка индексов дана на рис 22.

$$\hat{U}_{1a} = -\frac{ke^2}{r_{1a}}, \quad \hat{U}_{2b} = -\frac{ke^2}{r_{2b}}, \quad (7.131)$$

$$\hat{U}_{1b} = -\frac{ke^2}{r_{1b}}, \quad \hat{U}_{2a} = -\frac{ke^2}{r_{2a}}, \quad \hat{U}_{12} = \frac{ke^2}{r_{12}}. \quad (7.132)$$

Если бы атомы не взаимодействовали между собой, то мы бы имели следующее:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + \hat{U}_{1a} + \hat{U}_{2b} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2. \quad (7.133)$$

Будем рассматривать дополнительные взаимодействия как возмущение. Потенциальную энергию возмущения запишем в виде

$$W = -\frac{ke^2}{r_{1b}} - \frac{ke^2}{r_{2a}} + \frac{ke^2}{r_{12}}. \quad (7.134)$$

Применим к решению задачи теорию возмущений:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + W, \quad \Psi = \Psi_0 + \Phi, \quad E = 2E_1 + \varepsilon, \quad (7.135)$$

$$\hat{H}_0\Psi_0 = \hat{E}_0\Psi_0 \Rightarrow \hat{H}_1\Psi_0 + \hat{H}_2\Psi_0 = E_0\Psi_0. \quad (7.136)$$

Для нахождения невозмущенной волновой функции применим метод разделения переменных:

$$\Psi_0^{(1)} = \Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2), \quad (7.137)$$

$$\hat{H}_1\Psi_1 = \hat{E}_1\Psi_1, \quad \hat{H}_2\Psi_2 = \hat{E}_2\Psi_2, \quad (7.138)$$

$$E_1 = E_2, \quad E_0 = 2E_1. \quad (7.139)$$

Так как здесь рассматривается система двух не взаимодействующих электронов, то имеется обменное выражение. Наравне с функцией $\Psi_0^{(1)} = \Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2)$ собственной функцией является

$$\Psi_0^{(2)} = \Psi_1(x_2)\Psi_2(x_1). \quad (7.140)$$

Следовательно, правильной волновой функцией будет

$$\Psi_0 = \alpha\Psi_0^{(1)} + \beta\Psi_0^{(2)}. \quad (7.141)$$

Запишем возмущенное уравнение Шредингера:

$$(\hat{H}_0 + \hat{W})(\Psi_0 + \Phi) = (2E_1 + \varepsilon)(\Psi_0 + \Phi). \quad (7.142)$$

Раскроем скобки:

$$\hat{H}_0\Psi_0 + \hat{H}_0\Phi + \hat{W}\Psi_0 = 2E_1\Psi_0 + \varepsilon\Psi_0 + 2E_1\Phi. \quad (7.143)$$

С учетом невозмущенной задачи получаем

$$\hat{H}_0\Phi - 2E_1\Phi = (\varepsilon - \hat{W})\Psi_0. \quad (7.144)$$

Получили неоднородное дифференциальное уравнение для определения функции Φ . Это уравнение имеет нетривиальное решение только в том случае, если его правая часть ортогональна невозмущенным волновым функциям $\Psi_0^{(1)}$ и $\Psi_0^{(2)}$. Запишем условия ортогональности:

$$\int \Psi_0^{(1)*} (\varepsilon - \hat{W})\Psi_0 dx_1 dx_2 = 0, \quad (7.145)$$

$$\int \Psi_0^{(2)*} (\varepsilon - \hat{W})\Psi_0 dx_1 dx_2 = 0. \quad (7.146)$$

Подставляя выражение для Ψ_0 , получим

$$\begin{aligned} & \alpha \int \Psi_0^{(1)*} \varepsilon \Psi_0^{(1)} dx_1 dx_2 - \alpha \int \Psi_0^{(1)*} \hat{W} \Psi_0^{(1)} dx_1 dx_2 + \\ & + \beta \int \Psi_0^{(1)*} \varepsilon \Psi_0^{(2)} dx_1 dx_2 - \beta \int \Psi_0^{(1)*} \hat{W} \Psi_0^{(2)} dx_1 dx_2 = 0, \end{aligned} \quad (7.147)$$

$$\begin{aligned} & \alpha \int \psi_0^{(2)*} \epsilon \psi_0^{(1)} dx_1 dx_2 - \alpha \int \psi_0^{(2)*} \hat{W} \psi_0^{(1)} dx_1 dx_2 + \\ & + \beta \int \psi_0^{(2)*} \epsilon \psi_0^{(2)} dx_1 dx_2 - \beta \int \psi_0^{(2)*} \hat{W} \psi_0^{(2)} dx_1 dx_2 = 0. \end{aligned} \quad (7.148)$$

Обозначим

$$\int \psi_0^{(1)*} \psi_0^{(2)} dx_1 dx_2 = S. \quad (7.149)$$

При $R \rightarrow \infty$ $S = 0$, при $R \rightarrow 0$ $S = 1$. В случае конечных R имеем значение $0 < S < 1$. Вводя еще два обозначения для интегралов, получим однородную систему двух уравнений:

$$\begin{cases} \alpha(\epsilon - K) + \beta(\epsilon S - A) = 0 \\ \alpha(\epsilon S - A) + \beta(\epsilon - K) = 0 \end{cases} \quad (7.150)$$

Для того чтобы она имела нетривиальное решение, ее главный определитель должен обращаться в нуль:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \epsilon - K & \epsilon S - A \\ \epsilon S - A & \epsilon - K \end{vmatrix} = (\epsilon - K)^2 - (\epsilon S - A)^2 = 0. \quad (7.151)$$

Отсюда для поправок к энергии находим:

$$1) \epsilon_1 - K - \epsilon_1 S + A = 0, \quad \epsilon_1 = \frac{K - A}{1 - S}; \quad (7.152)$$

$$2) \epsilon_2 - K + \epsilon_2 S - A = 0, \quad \epsilon_2 = \frac{K + A}{1 + S}. \quad (7.153)$$

Координатная волновая функция системы двух электронов может быть либо симметричной, либо антисимметричной. Двум этим состояниям соответствуют энергии:

$$E_S = 2E_1 + \frac{K + A}{1 + S}, \quad E_A = 2E_1 + \frac{K - A}{1 - S}. \quad (7.154)$$

Выясним физический смысл интегралов K, A, S :

$$K = \int \psi_1^*(x_1) \psi_2^*(x_2) \hat{W} \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) dx_1 dx_2 = \quad (7.155)$$

$$= k \left(- \int \frac{e\rho_1|\Psi_2|^2}{r_{1b}} dx_1 dx_2 - \int \frac{e\rho_2|\Psi_1|^2}{r_{2a}} dx_1 dx_2 + \int \frac{\rho_1\rho_2}{r_{12}} dx_1 dx_2 \right)$$

$$\rho_{1,2} = -e|\Psi_{1,2}|^2.$$

По физическому смыслу видно, что K есть чисто кулоновская энергия взаимодействия электронов. Аналогично можно выяснить, что A представляет собой обменную часть кулоновской энергии. S – тоже чисто кулоновская энергия, возникающая в результате неортогональности волновой функции. Итак, в результате получаем следующие значения потенциальной энергии двух атомов водорода:

$$U_S(R) = \frac{ke^2}{R} + 2E_1 + 2E_S(R) = \frac{ke^2}{R} + 2E_1 + \frac{K+A}{1+S^2}, \quad (7.156)$$

$$U_A(R) = \frac{ke^2}{R} + 2E_1 + 2E_A(R) = \frac{ke^2}{R} + 2E_1 + \frac{K-A}{1-S^2}. \quad (7.157)$$

Отметим, что все интегралы, входящие в правую часть этих выражений, зависят от R . Если найти эти зависимости, то можно построить графики зависимостей потенциальных энергий двух атомов водорода от расстояния между ядрами. Качественно эти графики изображены на рис. 23. Видно, что

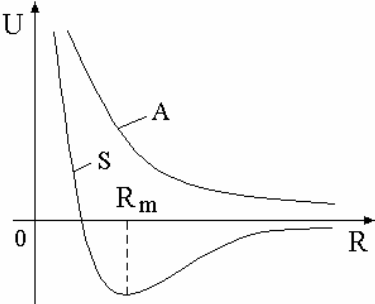


Рис. 23

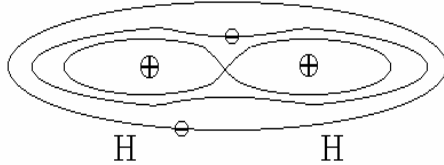


Рис. 24

симметричному состоянию по координатам (антисимметричному по спинам) соответствует кривая с минимумом потенциальной энергии. Это означает, что в состоянии, когда спины электронов антипараллельны, два атома водорода могут образовать устойчивую молекулу. При этом расстояние между ядрами будет равно R_m . Отметим также, что в образовании молекулы водорода велика роль обменного взаимодействия (обменного интеграла в

(7.156) и (7.157)). Объединяясь в молекулу, атомы водорода как бы непрерывно обмениваются электронами. В результате примерная конфигурация электронного облака получается такой, как изображено на рис. 24.

В заключение отметим, что квантовая механика как теория имеет несколько различных математических форм. Выше была изложена Шредингеровская форма. В этой форме использовалось так называемое координатное представление или X – представление. В таком представлении все операторы всех координат совпадают с ними самими. Существуют и другие представления, например импульсное, в котором математический аппарат квантовой механики формулируется так, что импульс и его оператор совпадают. Кроме того, представленный курс квантовой механики – это нерелятивистская теория. Релятивистская квантовая теория носит название квантовой электродинамики (КЭД), и в рамках программы педагогических вузов она не рассматривается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аюста В., Кован К., Грэм Б. Основы современной физики. – М.: Просвещение, 1981. – 495 с.
2. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. – М.: Высшая школа, 1986. – 512 с.
3. Динерштейн В.Б. Основные понятия и положения квантовой механики. – Глазов, 1990. – 25 с.
4. Задачи и вопросы по квантовой механике: Методическая разработка для студентов / Сост. В.А. Саранин. – Глазов, 1989. – 16 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – М.: Наука, 1974. – 752 с.
6. Мултановский В.В., Василевский А.С. Курс теоретической физики: Квантовая механика. – М.: Просвещение, 1991. – 320 с.
7. Наумов А.И. Физика атомного ядра и элементарных частиц. – М.: Просвещение, 1995. – 384 с.
8. Саранин В.А. Краткий курс квантовой механики. – Глазов, 2001. – 104 с.
9. Широков Ю.М., Юдин Н.П. Ядерная физика. – М.: Наука, 1980.
10. Шпольский Э.В. Атомная физика. Т.1. Введение в атомную физику. – М.: Наука, 1974. – 576 с.
11. Шпольский Э.В. Атомная физика. Т. 2. Основы квантовой механики и строение электронной оболочки атома. – М.: Наука, 1974. – 448 с.