

Министерство образования
и науки Российской Федерации



Б.Х. Ишмухаметов, М.И. Кацнельсон, А.Ф. Поликарпов

ВВЕДЕНИЕ В АТОМНУЮ ФИЗИКУ

Учебное электронное текстовое издание

Учебное пособие по дисциплине «Атомная физика» для студентов, обучающихся по программам бакалавриата по направлению подготовки 03.04.02 «Физика»

Подготовлено кафедрой конденсированного состояния и наноразмерных систем

Екатеринбург
2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ИЗЛУЧЕНИЕ АБСОЛЮТНО ЧЕРНОГО ТЕЛА. ФОРМУЛА МАКСА ПЛАНКА	10
1.1 Равновесное излучение в полости	10
1.2 Закон Кирхгофа	11
1.3 Законы Вина и Стефана – Больцмана	12
1.4 Плотность энергии теплового излучения. Формула Планка	13
1.5 Фотоэффект и эффект Комптона как проявление корпускулярных свойств света	16
2 КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВОЙ ДУАЛИЗМ. ГИПОТЕЗА ДЕ БРОЙЛЯ. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА	20
3 СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА СМЫСЛА ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ. УРАВНЕНИЕ НЕПРЕРЫВНОСТИ. ОПЕРАТОРЫ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ	26
4 СООТНОШЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ ГЕЙЗЕНБЕРГА. ДИСКУССИЯ БОРА С ЭЙНШТЕЙНОМ	29
5 КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ (МЕТОД ВКБ)	33
6 ФИНИТНОЕ ДВИЖЕНИЕ. КВАНТОВАНИЕ ФИНИТНОГО ДВИЖЕНИЯ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ	39
7 ПРОСТЕЙШИЕ ЗАДАЧИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	44
7.1 Линейный гармонический осциллятор	44
7.2 Плоский ротатор	46
7.3 Пространственный ротатор	48
7.4 Туннельный эффект	52

8 ЗАДАЧА ДВУХ ТЕЛ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ	56
9 ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ	59
10 ДИАГРАММА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ АТОМА ВОДОРОДА. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СЕРИИ	62
11 ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ ДИПОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ	64
12 МОДЕЛЬ ВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОНА. СПЕКТРЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	67
13 ТОКИ В АТОМАХ. МАГНЕТОН БОРА. ГИПОТЕЗА СПИНА ЭЛЕКТРОНА	71
14 ДИРАКОВСКАЯ ТЕОРИЯ СПИНА ЭЛЕКТРОНА	75
14.1 Решение уравнения Дирака для свободного электрона	78
14.2 Уравнение Дирака для электрона во внешних электрическом и магнитном полях	81
14.3 Полный момент импульса электронов в теории Дирака. Закон сохранения полного момента импульса	85
14.4 Точная формула тонкой структуры	88
15 ВЕКТОРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА И ПРИБЛИЖЕННАЯ ФОРМУЛА ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ	89
16 АТОМ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ. ЭФФЕКТ ШТАРКА. ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА	94
16.1 Эффект Штарка для водородоподобного атома	94
16.2 Атом в магнитном поле. Эффект Зеемана	97
17 ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ СИСТЕМЫ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЧАСТИЦ. ФЕРМИОНЫ И БОЗОНЫ. ПРИНЦИП ПАУЛИ ДЛЯ ФЕРМИОНОВ	103

18 АТОМ ГЕЛИЯ	107
19 МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ	113
20 ЭЛЕКТРОН В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОЛЕ	119
21 ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	123

ВВЕДЕНИЕ

Термин «Атомная физика» означает, что речь будет идти о явлениях, происходящих в атомном мире, о свойствах атомов и молекул. Если затронуть эту тему более глубоко, то окажется, что почти все свойства атомов и молекул определяются свойствами электронов, составляющих электронную оболочку атомов. Поэтому можно заключить, что в разделе «Атомная физика», речь пойдет об электронах, их свойствах и их поведении. Этими вопросами занимается раздел физики, называемый «Квантовая механика». Курс «Атомная физика» по сути дела является введением в курс «Квантовая механика», так сказать, первым знакомством с квантовой физикой.

Хотя атомистические идеи, согласно которым вещество состоит из мельчайших частиц – атомов (atomos в переводе с греческого означает «неделимый»), были высказаны еще древнегреческим философом Демокритом, в течение многих веков, вплоть до девятнадцатого века, эти идеи не находили полного признания в научном сообществе. В химии эти представления стали главенствующими начиная с работ Дальтона (начало XIX века), который ввел понятие «атомного веса». В физике убедительные доказательства существования атомов появились лишь в конце XIX – начале XX века. Решающую роль сыграло открытие электрона (Томсон) и атомистическое объяснение броуновского движения (Эйнштейн и Смолуховский). В конце девятнадцатого века уже было известно, что атомы имеют характерный, присущий только данному атому, линейчатый спектр. Особенно простой спектр имеет атомарный водород. В 1885 году швейцарский учитель математики Иоганн Якоб Бальмер нашел эмпирическую формулу, по которой можно было рассчитать все длины волн в видимой части спектра водорода:

$$\lambda = B \frac{m^2}{m^2 - n^2}.$$

Здесь $n = 2$, а $m = 3, 4, 5$ и 6 соответственно для H_α , H_β , H_γ , H_δ спектральных линий водородного спектра. Множитель B , по Бальмеру, равен $B = 3645,6 \cdot 10^{-8}$ см.

Удобнее для дальнейшего изложения записать эту формулу для обратной длины волны, которую спектроскописты называют волновым числом ν^{\bullet} :

$$\nu^{\bullet} = \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{m^2}.$$

Написанную в таком виде формулу, будем называть формулой Бальмера, а постоянную $4/B = 1,097 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} = R$ – постоянной Ридберга. Было ясно, что формула Бальмера содержит важную информацию о водородном атоме. Однако, понятна она стала лишь через 28 лет, после работ Нильса Бора.

В самом конце девятнадцатого столетия (1897–1900 годы), после работ Джозефа Джона Томсона, который измерил отношение заряда к массе для частиц, из которых состоят катодные лучи, в физике появилась первая элементарная частица – e^- -электрон. В 1900 году, немецкий физик Макс Планк, занимаясь изучением законов излучения абсолютно черного тела, пришел к выводу о том, что энергия ε испускается определенными порциями, квантами:

$$\varepsilon = h\nu,$$

где $h = 6,626 \cdot 10^{-27}$ эрг·с – постоянная Планка, а ν – частота. Вышенаписанная формула называется формулой Планка. В 1905 г. Альберт Эйнштейн объяснил закономерности фотоэлектрического эффекта, постулировав существование световых частиц. Так в физике появилась еще одна элементарная частица – фотон. В 1903 году Томсон предложил свою модель, согласно которой атом представлял положительно заряженную однородную субстанцию, в которую вкраплены электроны. Так, простейший атом – атом водорода, по Томсону, представлял собой равномерно заряженный по объему положительным зарядом шар, в центре которого находился электрон. Положительный заряд шара равнялся заряду электрона, так что атом в целом был электронейтрален. Находящийся в центре шара электрон находился в положении устойчивого равновесия, вокруг которого он мог совершать колебательные движения. Так объяснялось свойство атома поглощать (или испускать) электромагнитную энергию. В 1911 году Эрнст Резерфорд осуществил серию экспериментов, чтобы проверить, верна ли модель атома Томсона. В качестве «хирургического скальпеля» Резерфорд использовал пучки α -частиц, которые возникают при радиоактивном распаде некоторых ядер. Картина рассеяния α -частиц

фольгами различных металлов привела Резерфорда к выводу, что модель атома Томсона не верна. Вместо модели Томсона Резерфорд предложил «планетарную» модель атома. Согласно планетарной модели атом состоит из компактного ядра, размеры которого приблизительно равны ($10^{-13} - 10^{-12}$) см, в котором сосредоточена почти вся масса атома, и электронной оболочки. То есть, по Резерфорду, атом устроен подобно солнечной системе, с ядром на месте Солнца. Такая модель в своем исходном виде очевидно противоречила классической физике: при движении по орбите, согласно электродинамике Максвелла, электрон излучает энергию, что должно закончиться неизбежным (и быстрым) падением на ядро. «Атом Резерфорда» не мог быть стабилен.

Планетарная модель была развита Нильсом Бором в 1913 году. Если рассмотреть водородоподобный атом, то есть систему, состоящую из ядра с зарядом $Q = Ze$ и электрона с зарядом $-e$, то электрон в поле ядра будет двигаться в соответствии с законами динамики Ньютона:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}.$$

Нильс Бор ввел понятие стационарных орбит, при движении по которым электрон не испускает и не поглощает энергии. Здесь Бору пришлось «отменить» законы электродинамики, согласно которым двигающийся с ускорением электрический заряд должен каждую секунду испускать энергию:

$$-dE/dt = (2e^2/3c^3)w^2,$$

где w – ускорение, c – скорость света, а E – энергия заряженной частицы. В качестве стационарных орбит Бор выбрал такие орбиты, у которых момент импульса равен целому числу постоянных Планка, деленных на 2π :

$$mvr = n \cdot \hbar,$$

где $\hbar = h/2\pi$. Это правило выбора стационарных орбит называется условием квантования.

Используя условие квантования и закон динамики, следуя Бору, находим радиус n -ой орбиты

$$r_n = \frac{\hbar^2}{Zme^2}n^2 = (a_0/Z) \cdot n^2.$$

Здесь $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см – боровский радиус, т.е. радиус ближайшей к ядру орбиты электрона в атоме водорода. Энергия электрона на n -ой стационарной орбите по теореме вириала равна половине его потенциальной энергии:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{mZ^2e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}.$$

Далее Бор совершенно правильно предположил, что атом испускает или поглощает энергию тогда, когда электрон переходит с одной стационарной орбиты на другую. При этом испускается или поглощается фотон, энергия которого равна разности энергий начального и конечного состояний:

$$h\nu = E_n - E_m = \frac{1}{2} \frac{Z^2me^4}{\hbar^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Для используемого спектроскопистами волнового числа ν^* получаем формулу Бальмера:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu^* = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Так возникла так называемая «старая квантовая механика».

Альберт Эйнштейн еще в 1905 году подметил, что в оптических явлениях проявляется дуализм (двойственность) свойств, корпускулярных и волновых, объединив таким образом корпускулярную теорию света Ньютона и волновую теорию Гюйгенса. Корпускулярная природа фотонов проявляется в таких явлениях, как фотоэффект и эффект Комптона (неупругое рассеяние света электронами).

Проявившийся в оптике дуализм стимулировал французского физика Луи де Бройля, высказать блестящую догадку, что дуализм есть общее свойство всех материальных объектов. Согласно де Бройлю, любая материальная частица обладает как корпускулярными, так и волновыми свойствами. По де Бройлю, движению свободной частицы с импульсом \vec{p} и энергией E сопутствует плоская волна:

$$\psi(r, t) = A \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\vec{p}\vec{r} - Et) \right\}.$$

Идея де Бройля нашла свое подтверждение в таких явлениях, как дифракция электронных пучков, дифракция молекулярных пучков. Однако было совершенно непонятно, что собой представляют дебройлевские волны. В 1926–1927 годах Эрвин Шредингер предложил свое уравнение, которое описывало поведение частиц, отвечающее идеям де Бройля. Макс Борн в 1926 году предложил так на-

зываемую статистическую трактовку волновой функции. В 1928 году английский физик Поль Дирак предложил релятивистское уравнение, описывающее поведение электрона при релятивистских энергиях. Таким образом, тридцатые годы прошлого столетия можно считать временем, когда окончательно сформировался новый раздел физики – *квантовая механика*.

1. ИЗЛУЧЕНИЕ АБСОЛЮТНО ЧЕРНОГО ТЕЛА. ФОРМУЛА МАКСА ПЛАНКА

1.1. Равновесное излучение в полости

Рассмотрим полость, стенки которой поддерживаются при постоянной температуре T . Пусть полость адиабатически изолирована от окружения. В полости будет существовать тепловая энергия, которая по существу является электромагнитной энергией, ее объемная плотность u равна:

$$u = (1/8\pi)(E^2 + B^2) \quad (1.1)$$

где \vec{E} и \vec{B} – напряженность электрического и индукция магнитного поля. Здесь и далее мы используем гауссову систему единиц. Вместо объемной плотности энергии u будем использовать величину, называемую поверхностной яркостью L , которая вводится следующим образом. Рассмотрим в полости ориентированную произвольным образом элементарную площадку dS . Тогда поток тепловой энергии $d^2\Phi$, испускаемый внутрь телесного угла $d\Omega$, будет равен:

$$d^2\Phi = LdS \cos \theta d\Omega, \quad (1.2)$$

где L – яркость, а θ – угол между нормалью к элементарной поверхности dS и направлением элементарного телесного угла $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$. Проинтегрировав соотношение (1.2) по углам, получим:

$$d\Phi = dS \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \pi L dS. \quad (1.3)$$

Найдем связь между яркостью L и объемной плотностью u . С этой целью рассмотрим в пространстве внутри полости элементарный прямоугольный параллелепипед с площадью основания dS и высотой $dl = cdt$ где c – скорость света. Выделим пучок лучей, вступающих через площадку dS внутрь параллелепипеда. Каждый из этих лучей доходит до второй плоскости dS параллелепипеда за время $dt = dl/c$. За это время внутрь параллелепипеда вступает поток лучистой энергии $d\Phi = LdS d\Omega dt = (L/c)d\Omega dV$, где dV – объем элементарного параллелепипеда. Таким образом, дифференциальная плотность лучистой энергии равна:

$$du = d\Phi/dV = (L/c)d\Omega.$$

Для того, чтобы получить интегральное выражение для u , нужно проинтегрировать полученное соотношение по телесному углу $d\Omega$. Принимая во внимание, что тепловое излучение совершенно изотропно, интегрирование сводится просто к замене $\int d\Omega$ на 4π . Таким образом мы получим:

$$u = \frac{4\pi}{c}L. \quad (1.4)$$

Необходимо учесть еще тот факт, что световое излучение характеризуется поляризацией. Излучение внутри полости полностью неполяризовано. неполяризованное излучение можно представить как совокупность двух поляризованных излучений, вследствие чего для теплового излучения истинная плотность энергии будет в два раза больше:

$$u = \frac{8\pi}{c}L. \quad (1.5)$$

Для дальнейшего, следует иметь в виду, что наряду с интегральной величиной u мы будем использовать также и понятие спектральной объемной плотности энергии u_ν :

$$u_\nu = \frac{8\pi}{c}L_\nu. \quad (1.6)$$

Соотношение (1.6) означает, что интегральная плотность тепловой энергии u находится как интеграл по всем частотам от спектральных плотностей:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu. \quad (1.7)$$

1.2. Закон Кирхгофа

Исходя из термодинамических соображений, Кирхгоф показал, что при постоянной температуре спектральная плотность излучения u_ν совершенно не зависит от природы и свойств тел, находящихся внутри полости (в том числе и от стенок самой полости). Эта особенность равновесного излучения следует непосредственно из второго начала термодинамики. Допустим обратное. Пусть плотность равновесного излучения каким-то образом зависит от природы тел, находящихся внутри полости. Тогда, взяв две равновесные системы, находящиеся при одинаковой температуре, но заключающие разные тела, и установив между ними сообщение, мы бы нарушили равновесие. Это привело бы к установлению между обеими

системами разности температур, которую можно было бы использовать для построения регretium mobile второго рода.

Введем понятие поглощающей способности тела A_ν и испускательной способности тела E_ν .

Доля всей падающей энергии в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, которая остается внутри тела и превращается в тепло, называется поглощающей способностью тела A_ν .

Испускательной способностью тела E_ν называется энергия, излучаемая телом с единицы площади в единицу времени в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$. Установленное Кирхгофом соотношение гласит:

$$E_\nu/A_\nu = L_\nu = \frac{c}{8\pi}u_\nu. \quad (1.8)$$

Среди всех тел максимальным значением излучательной способности будет обладать такое, для которого поглощательная способность равна единице. Такое тело, поглощающее всю падающую на него энергию, Кирхгоф назвал *абсолютно черным телом*. Для абсолютно черного тела из (1.8) имеем:

$$E_\nu = L_\nu = \frac{c}{8\pi}u_\nu. \quad (1.9)$$

Испускательная способность абсолютно черного тела является некоторой универсальной функцией частоты и температуры:

$$u_\nu = \Phi(\nu, T). \quad (1.10)$$

1.3. Законы Вина и Стефана – Больцмана

Вильгельм Вин, исходя из термодинамических соотношений и законов электродинамики, установил, что соотношение (1.10) имеет вид:

$$u_\nu = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right). \quad (1.11)$$

Здесь мы полагаем, что $F(\xi)$ убывает достаточно быстро при $\xi \rightarrow \infty$, чтобы обеспечить сходимость интеграла. Более конкретно установить функцию $F(\nu/T)$, без привлечения гипотез о механизме испускания и поглощения излучения, оказалось невозможным.

Однако соотношение (1.11) позволяет получить некоторые вполне определенные следствия. Так, проинтегрировав (1.11) по всем частотам это соотношение, получим:

$$u = \int_0^{\infty} u_{\nu} d\nu = \int_0^{\infty} \nu^3 F(\nu/T) d\nu.$$

Введя новую переменную $\nu/T = \xi$, мы находим:

$$u = T^4 \int_0^{\infty} \xi^3 F(\xi) d\xi.$$

Полученная формула есть закон Стефана – Больцмана:

$$u = \sigma T^4, \quad (1.12)$$

где $\sigma = \int_0^{\infty} F(\xi) d\xi$.

Чтобы получить еще одно следствие из соотношения (1.11), запишем функцию $\nu^3 F(\nu/T)$ в виде $\nu^3 F(\nu/T) = T^3 \xi^3 F(\xi)$. Для нахождения экстремума этой функции приравняем производную этой функции по ν нулю:

$$\frac{d}{d\nu} (T^3 \xi^3 F(\xi)) = \frac{d}{d\xi} (T^3 \xi^3 F(\xi)) \frac{d\xi}{d\nu} = T^3 \left(3\xi^2 F(\xi) + \xi^3 \frac{dF(\xi)}{d\xi} \right) T^{-1} = 0.$$

Из полученного соотношения следует, что решением уравнения будет какое-то значение $\xi = \xi_0 = \nu_m/T$, где ν_m – частота, соответствующая максимуму функции $\nu^3 F(\nu/T)$. Заменяя частоту излучения на длину волны $\nu = c/\lambda$, получим:

$$\lambda_m = b/T, \quad (1.13)$$

где $b = c/\xi_0$ – некоторая универсальная постоянная. Соотношение (1.13) и является законом Вина.

1.4. Плотность энергии теплового излучения. Формула Планка

Поскольку тепловое излучение в полости не зависит от формы полости, для удобства возьмем полость, в которой будем рассматривать излучение, в виде куба с идеально отражающими сторонами, перпендикулярными координатным осям OX, OY и OZ. Тепловое излучение в рассматриваемой полости представляет собой совокупность стоячих электромагнитных волн. Если ребро куба равно a , то длины стоячих волн должны удовлетворять условиям:

$$a = n_x \frac{\lambda_x}{2}, a = n_y \frac{\lambda_y}{2}, a = n_z \frac{\lambda_z}{2},$$

где n_x, n_y, n_z – целые числа (на каждом ребре куба должно укладываться целое число полуволн). Эти тройки целых чисел задают в пространстве совокупность волновых векторов $k_x = 2\pi/\lambda_x = n_x\pi/a, k_y = n_y\pi/a, k_z = n_z\pi/a$.

Будем рассматривать k_x, k_y, k_z как прямоугольные координаты точки трехмерного пространства волновых векторов \vec{k} . Эти точки расположатся в узлах кубической решетки, элементарная ячейка которой есть кубик с длиной стороны $\Delta k = \pi/a$ и объемом $(\pi/a)^3$. Решетка заполняет только положительный октант пространства волновых векторов, поскольку все целые числа n_x, n_y, n_z положительны. Полное число состояний Z будет равно объему октанта сферы с радиусом, равным $\vec{k} = (\pi/a)(n_x\vec{i} + n_y\vec{j} + n_z\vec{z})$, деленному на объем элементарной ячейки $(\pi/a)^3$:

$$Z = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} k^3 \cdot \frac{a^3}{\pi^3} = \frac{1}{6\pi^2} k^3 a^3.$$

Число состояний dZ в единице объема в сферическом слое толщины dk будет равно:

$$\frac{dZ}{a^3} = \frac{1}{2\pi^2} k^2 dk. \quad (1.14)$$

Если (1.14) помножить на «среднюю» энергию электромагнитной волны теплового излучения в полости ϵ , то можно будет получить выражение для плотности энергии u :

$$\epsilon \frac{dZ}{a^3} = \frac{\epsilon}{2\pi^2} k^2 dk = u dk.$$

Это дает возможность получить выражение для плотности энергии теплового излучения:

$$u(k, T) dk = u(\omega, T) d\omega,$$

причем для $u(\omega, T)$ получаем:

$$u(\omega, T) = \frac{\epsilon}{2\pi^2 c^3} \omega^2, \quad (1.15)$$

где мы учли, что для света $\omega = ck$. Правильное значение для плотности энергии будет в два раза больше из-за двух значений поляризации. В силу этого, вместо (1.15) для u получаем:

$$u(\omega, T) = \frac{\epsilon}{\pi^2 c^3} \omega^2. \quad (1.16)$$

Отметим, что ω связана с ν соотношением $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$.

Какую же величину средней энергии ε следует взять, чтобы получить правильное значение функции u ? Опираясь на классические термодинамические соображения, Релей и Джинс воспользовались теоремой Больцмана, а именно, на каждую степень свободы гармонического осциллятора приходится энергия, равная kT , где $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана. Положив $\varepsilon = kT$, получим, по Релею и Джинсу, выражение для u_ν

$$u(\omega, T) = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \omega^2.$$

Эта формула Релея – Джинса. При малых частотах ω она хорошо согласуется с экспериментом. Однако, если мы попытаемся найти интегральную плотность энергии

$$u = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega,$$

мы получим расходящуюся, так называемая, ультрафиолетовая катастрофа. Разумный результат для плотности энергии излучения с помощью классических представлений получить не удалось.

Правильную формулу для плотности энергии абсолютно черного тела удалось получить Макс Планку. Для этого, однако, ему пришлось прибегнуть к гипотезе квантов. Макс Планк предположил, что электромагнитная энергия испускается порциями ε_0 (квантами), величина которых пропорциональна частоте ν :

$$\varepsilon_0 = h\nu, \tag{1.17}$$

где h – постоянная Планка. По Планку, тепловое излучение представляет собой излучение линейных гармонических осцилляторов, энергии которых могут принимать значения, кратные ε_0 : $\varepsilon_n = n\varepsilon_0$. По теореме Больцмана вероятность возбуждения осциллятора на уровень энергии $n h\nu$ пропорциональна величине $e^{-nh\nu/kT}$, поэтому средняя энергия ε находится следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{\sum_1^\infty n h\nu e^{-(nh\nu/kT)}}{\sum_1^\infty e^{-(nh\nu/kT)}}. \tag{1.18}$$

Знаменатель в (1.18) представляет собой сумму бесконечно убывающей геометрической прогрессии и равен:

$$\sum_1^\infty e^{-(nh\nu/kT)} = \sum_1^\infty e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-(nh\nu/kT)}} = \frac{1}{1 - e^{-x}},$$

где введено обозначение $h\nu/kT = x$. Числитель в (1.18) представляет собой производную от знаменателя в (1.18):

$$h\nu \sum_1^{\infty} n e^{-(nh\nu/kT)} = h\nu \sum_1^{\infty} n e^{-nx} = h\nu (d/dx) \frac{1}{1 - e^{-x}} = h\nu \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}.$$

Таким образом, для средней энергии ε получаем:

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1},$$

что дает для плотности энергии **формулу Планка**:

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (1.19)$$

В полученной формуле заменено $h\nu = \hbar\omega$. Имея в распоряжении выражение для плотности энергии излучения, легко получить закон Стефана – Больцмана:

$$u(T) = \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega = \frac{k^4 T^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx,$$

где $x = \hbar\omega/kT$. Интеграл $\int_0^{\infty} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \frac{\pi^4}{15}$, следовательно, постоянная σ в законе Стефана – Больцмана $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3}$.

Найдя экстремум функции (1.19), получим закон смещения Вина (1.13).

1.5. Фотоэффект и эффект Комптона как проявление корпускулярных свойств света

В конце девятнадцатого и начале двадцатого веков были открыты два эффекта, в которых ярко проявлялись корпускулярные свойства света. Это фотоэффект (выбивание электронов светом из металла) и эффект Комптона (рассеяние света на свободных электронах). Используя гипотезу Планка о том, что свет испускается порциями $\varepsilon = h\nu$ и предположив, что свет не только испускается, но также и поглощается такими же порциями, Эйнштейн объяснил суть процесса, происходящего при фотоэффекте. В металле электроны находятся в энергетической потенциальной яме глубиной в несколько электрон-вольт. Чтобы вытащить электрон из такой ямы, нужно сообщить ему энергию с помощью света. Если энергия кванта света больше глубины потенциальной ямы, в которой находится электрон в металле, то электрон может покинуть металл. Разница между энергией кванта света и глубиной потенциальной ямы будет равна той кинетической энерги-

ей, которой будет обладать освободившийся из металла электрон. Так Эйнштейн пришел к формуле для фотоэффекта:

$$h\nu = A + \frac{mv^2}{2}. \quad (1.20)$$

Здесь A – работа выхода электрона из металла (минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из металла). Из формулы (1.20) следует, если энергия $h\nu < A$, то фотоэффект отсутствует. Если же

$$h\nu = A, \quad (1.21)$$

то фотоэффект будет, но вылетающие из металла электроны будут иметь равную нулю кинетическую энергию. Таким образом объясняется существование так называемой красной границы фотоэффекта. Из (1.21) следует, что если

$$h\nu = hc/\lambda = A,$$

существует длина волны $\lambda_k = hc/A$. Если металл освещается светом с длиной волны $\lambda > \lambda_k$, то фотоэффекта не будет, несмотря на то, что интенсивность света будет как угодно велика. Если же длина волны света $\lambda < \lambda_k$, то фотоэффект будет наблюдаться даже при очень малых интенсивностях света. Этот факт никоим образом не может быть объяснен из классических волновых представлений о свете.

Комптон обнаружил изменение длины волны света при рассеянии его на свободных электронах. Он же дал теорию этого явления, рассчитав процесс как соударение упругих шаров: электрона и кванта света. При этом кванты света представляют собой не только порции энергии, но также и объекты, обладающие импульсом. Чему же равен импульс кванта света? Если мы разделим энергию кванта на квадрат скорости света, то, по Эйнштейну, мы получим массу кванта света. Помножив массу на скорость света, получим импульс светового кванта:

$$p = \frac{\varepsilon}{c^2}c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.22)$$

Таким образом, световой квант (*фотон*) обладает энергией $\varepsilon = h\nu$ и импульсом $p = \frac{h}{\lambda}$. Далее мы будем пользоваться вместо частоты ν циклической частотой $\omega = 2\pi\nu$, вместо длины волны λ – волновым вектором $k = 2\pi/\lambda$ и вместо постоянной Планка h – постоянной $\hbar = h/2\pi$. Тогда для фотона мы имеем

$$\varepsilon = \hbar\omega; \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}. \quad (1.23)$$

Теперь мы в состоянии записать законы сохранения энергии и импульса при столкновении фотона со свободным покоящимся электроном:

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + T, \quad \hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' + \frac{m_0\vec{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad (1.24)$$

где m_0 – масса покоя электрона, T – кинетическая энергия электрона, полученная им при столкновении, \vec{v} – скорость, приобретенная электроном при столкновении, ω' и \vec{k}' – измененные после столкновения циклическая частота и волновой вектор фотона после столкновения.

Поскольку энергии фотона и электрона в эффекте Комптона (Рис. 1.1) релятивистские, то мы должны учитывать зависимость массы электрона от скорости. Для кинетической энергии электрона используется релятивистская формула, записываемая как

$$T = mc^2 - m_0c^2 = m_0c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right\}, \quad (1.25)$$

что и учтено в (1.24).

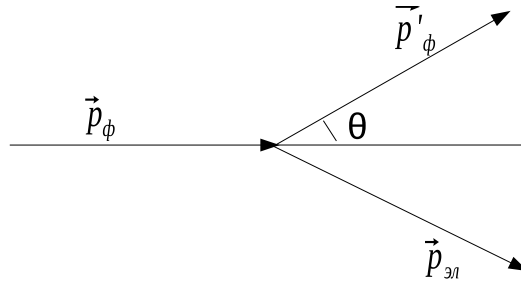


Рис. 1.1. Эффект Комптона. Рассеяние фотона на электроном

Записав (1.24) в более удобном виде:

$$h(\omega - \omega') = m_0c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right\}; \quad h(\vec{k} - \vec{k}') = \frac{m_0\vec{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}},$$

исключаем скорость электрона v . После чего получаем формулу Комптона для покраснения фотона $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$:

$$\lambda' - \lambda = 2 \frac{h}{m_0c} \sin^2(\theta/2). \quad (1.26)$$

Здесь θ – угол, на который рассеется фотон при столкновении с электроном, а имеющая размерность длины комбинация универсальных констант

$$\lambda_C = \frac{h}{m_0 c} = 2,42 \cdot 10^{-10} \text{ см} \quad (1.27)$$

называется комptonовской длиной волны для электрона.

2. КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВОЙ ДУАЛИЗМ. ГИПОТЕЗА ДЕ БРОЙЛЯ. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

В предыдущем разделе на примере таких явлений, как излучение абсолютно черного тела, фотоэффект, эффект Комптона было показано, что свет, оптические явления, имеют корпускулярный характер, то есть порции световой энергии ведут себя как частицы. В то же время, такие явления, как интерференция и дифракция света говорят о волновом характере света. Налицо двойственность поведения света, дуализм. Этот дуализм световых явлений заключается в соотношениях (1.23):

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}.$$

Казалось бы, эти соотношения связывают взаимно исключающие друг друга, с точки зрения классических представлений, понятия: энергия частицы связана с циклической частотой колебаний, импульс частицы связан длиной волны (волновым вектором). Реальность же такова, что эта двойственность свойств света отражает внутреннюю природу оптических явлений.

Французский физик Луи де Бройль распространил идею Эйнштейна о двойственности (дуализме) свойств света на все материальные объекты. Луи де Бройль утверждал, что движению свободной частицы с энергией E и импульсом \vec{p} , сопутствует плоская волна с длиной волны $\lambda = h/p$ и энергией $E = h\nu$ (формула Планка). Если перейти от длины волны λ к волновому вектору $k = 2\pi/\lambda$, то формула де Бройля

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2.1)$$

примет знакомый вид:

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}. \quad (2.2)$$

Тогда уравнение плоской волны, сопровождающей движение частицы, примет вид:

$$\psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)}. \quad (2.3)$$

Для свободной частицы с массой покоя m_0 и импульсом \vec{p} справедлив закон дисперсии (зависимость энергии от импульса):

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}. \quad (2.4)$$

Найдем фазовую скорость волны де Бройля согласно (2.3). Направив волновой вектор вдоль оси ОХ ($\vec{k} = (k, 0, 0)$) найдем скорость движения поверхности постоянной фазы из условия:

$$kx - \omega t = \text{const}.$$

Это дает нам возможность найти закон движения фазовой поверхности:

$$x = \frac{\omega t}{k} + \frac{\text{const}}{k}.$$

Это уравнение движения фазовой плоскости (плоскости, перпендикулярной оси ОХ) с постоянной скоростью

$$v = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{\sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}}{p}.$$

Тот факт, что фазовая скорость волны де Бройля получилась больше скорости света, не обескуражил де Бройля, так как бесконечная плоская волна не передает никакой энергии. Бесконечная плоская волна не может быть образом частицы. По де Бройлю образом частицы, ограниченной в пространстве может быть волновой пакет, сконструированный из большого числа плоских волн, взятых с различными амплитудами:

$$\psi(\vec{r}, t) = \int C(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} d\vec{k}.$$

Для такого волнового пакета существует понятие групповой скорости. Это может быть скорость движения максимума волнового пакета. Групповая скорость определяется как производная циклической частоты по волновому вектору:

$$\vec{v}_{\text{гр}} = \frac{\partial \omega}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial E}{\partial \vec{p}}.$$

Воспользовавшись законом дисперсии (2.4), получим:

$$\vec{v}_{\text{гр}} = \frac{\partial \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}}{\partial \vec{p}} = \frac{\vec{p} c^2}{\sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}} = \frac{\vec{p}}{m} = \vec{v}. \quad (2.5)$$

Оказалось, что групповая скорость совпадает с действительной скоростью частицы. Казалось бы все хорошо. Однако, волновой пакет нестабилен, он очень быстро расплывается, поскольку составляющие его гармоники движутся каждая со своей фазовой скоростью. А частицы, например электрон, очень стабильны. Де Бройль предпринимал несколько попыток спасти положение, но все они оказались неудачны. И в то же время экспериментально было доказано, что электроны обладают волновыми свойствами: наблюдалась дифракция электронных пучков при отражении от поверхности металлов.

Дальнейшие исследования показали, что волны де Бройля не являются непосредственно волнами вещества. Это другие волны. Какие, станет ясно несколько позже.

Австрийский физик Эрвин Шредингер нашел волновое уравнение, решением которого являлись бы волны де Бройля. Ситуация к этому времени сложилась несколько странная. Для свободного электрона было известно решение задачи (волна де Бройля (2.3)), а само волновое уравнение, решением которого являлась эта волна, не было известно. Шредингер отыскал это уравнение. Волновым уравнением, как было известно из других разделов физики, например из теории распространения электромагнитных волн, обычно является дифференциальное уравнение в частных производных. При этом решением такого уравнения является волна, и одновременно с этим при решении уравнения получается закон дисперсии – зависимость частоты волны от волнового вектора. Вот такое уравнение и нашел Шредингер. В качестве закона дисперсии Шредингер взял для свободного электрона выражение для кинетической энергии (в гамильтоновом формализме):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi(\vec{r}, t) = \frac{p^2}{2m_0}\psi(\vec{r}, t). \quad (2.6)$$

Какой дифференциальной операцией нужно подействовать на волновую функцию де Бройля (2.3), чтобы получить в качестве множителя вектор импульса \vec{p} ? Очевидно, необходимо применить к (2.3) операцию градиента, умноженную на \hbar и деленную на мнимую единицу i :

$$\frac{\hbar}{i}\nabla\psi(r, t) = \vec{p}\psi(r, t). \quad (2.7)$$

Тогда, чтобы получить в качестве множителя перед волновой функцией выражение $p^2/2m_0$, нужно применить к (2.3) операцию $(\hbar \nabla/i)^2/2m_0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi(\vec{r}, t) = \frac{p^2}{2m_0} \psi(\vec{r}, t).$$

Здесь учтено, что $i^2 = -1$ и что квадрат оператора градиента равен лапласиану

$$\nabla \nabla = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Нетрудно сообразить, что для того, чтобы получить множитель E перед волновой функцией, нужно к последней применить операцию дифференцирования по времени с умножением на $(-\hbar/i)$:

$$-(\hbar/i) \partial/\partial t \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t).$$

Таким образом, Шредингер получил волновое уравнение для свободного электрона:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t). \quad (2.8)$$

Наряду с зависящим от времени уравнением Шредингера (2.8), можно получить так называемое стационарное (не зависящее от времени) уравнение, применив подстановку:

$$\psi(\vec{r}/t) = \psi(\vec{r}) e^{-(i/\hbar)Et}. \quad (2.9)$$

Тогда для координатной части волновой функции $\psi(\vec{r})$ имеем уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (2.10)$$

которое называется стационарным уравнением Шредингера для свободного электрона.

Установим теперь вид уравнения Шредингера для заряженной частицы, находящейся в электрическом поле. Разумно считать, что можно использовать уравнение (2.10), в котором вместо энергии свободной частицы понимается кинетическая энергия $T = E - U(\vec{r}) = E - e\phi(\vec{r})$, где $\phi(\vec{r})$ – потенциал электрического поля:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi(\vec{r}) = (E - U(\vec{r}))\psi(\vec{r}).$$

Или, оставляя в правой части лишь слагаемое $E\psi(\vec{r})$, имеем:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Это и есть стационарное уравнение Шредингера для заряженной частицы в электрическом поле.

Некоторые трудности возникают при попытке написать уравнение Шредингера для частицы в магнитном поле. Отправной точкой должна служить функция Гамильтона. В нашем случае нужно отталкиваться от нерелятивистской функции Гамильтона для заряженной частицы в магнитном поле:

$$H(\vec{P}, \vec{r}) = \frac{(\vec{P} - (e/c)\vec{A})^2}{2m_0} + U(\vec{r}),$$

где \vec{A} – векторный потенциал, $\vec{P} = \vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}$ – обобщенный импульс. Возникает вопрос, какой из импульсов заменять дифференциальным оператором $\frac{\hbar}{i}\nabla$. Шредингер догадался, что правильно будет, если обобщенный импульс заменить на дифференциальный оператор:

$$\vec{P} \rightarrow \frac{\hbar}{i}\nabla. \quad (2.12)$$

Следовательно, уравнение Шредингера для заряженной частицы в электрическом и магнитном полях будет иметь вид:

$$\frac{((\hbar/i)\nabla - (e/c)\vec{A})^2}{2m_0}\psi(\vec{r}) + e\varphi(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.13)$$

Наконец остается еще один вопрос, как записать нестационарное, зависящее от времени, уравнение Шредингера? Здесь нужно вспомнить, как был совершен переход от нестационарного уравнения к стационарному, при котором вместо дифференциального оператора $-(\hbar/i)\partial/\partial t$ появился множитель E в правой части. Тогда

$$\frac{((\hbar/i)\nabla - (e/c)\vec{A}(\vec{r}, t))^2}{2m_0}\psi(\vec{r}, t) + e\varphi(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = -(\hbar/i)(\partial/\partial t)\psi(\vec{r}, t). \quad (2.14)$$

Уравнение (2.14) и будет нестационарным, зависящим от времени, уравнением Шредингера.

Разумеется, приведенные здесь соображения не могут рассматриваться как «вывод» уравнения Шредингера. Уравнение Шредингера – фундаментальный закон природы, его не из чего выводить. Оно может быть только угадано.

3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА СМЫСЛА ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ. УРАВНЕНИЕ НЕПРЕРЫВНОСТИ. ОПЕРАТОРЫ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Шредингер, получив уравнение (2.11), решил задачу об атоме водорода и получил спектр энергии в виде бальмеровских термов:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{m_0 e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (3.1)$$

При этом естественным образом получилось, что спектр энергий водородного атома дискретен. Атом водорода может обладать лишь такими энергиями, которые определяются набором целочисленных значений числа $n = 1, 2, 3, \dots$. Целое число n , фигурирующее в (3.1) получило название *главного квантового числа*. Вместе с этим, Шредингер получил и систему волновых функций $\psi_{nlm}(\vec{r})$. Было не ясно, в чем смысл этих функций. Макс Борн дал правильную трактовку смысла получающихся при решении уравнении Шредингера волновых функций.

Рассмотрим нестационарное уравнение Шредингера для электрона, находящегося в электрическом поле (в отсутствии магнитного поля):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi(\vec{r}, t) + e\varphi(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t). \quad (3.2)$$

Запишем также уравнение Шредингера для комплексно сопряженной волновой функции $\psi^*(\vec{r}, t)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi^*(\vec{r}, t) + e\varphi(\vec{r}, t)\psi^*(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, t). \quad (3.3)$$

Помножим (3.2) на $\psi^*(\vec{r}, t)$, (3.3) на $\psi(\vec{r}, t)$ и вычтем из второго первое:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} (\psi^*(\vec{r}, t)\Delta \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t)\Delta \psi^*(\vec{r}, t)) = \frac{\hbar}{i} (\psi(\vec{r}, t)\frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, t) + \psi^*(\vec{r}, t)\frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t)).$$

Правая часть полученного равенства представляет собой

$$\frac{\partial}{\partial t} (\hbar/i) (\psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)).$$

Левая часть есть дивергенция от вектора:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} (\psi^*(\vec{r}, t)\Delta \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t)\Delta \psi^*(\vec{r}, t)) = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} (\psi^*(\vec{r}, t)\vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t)) \right).$$

Мы получили равенство

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\hbar}{2m_0 i} (\psi^*(\vec{r}, t)\vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t)) \right) + \frac{\partial}{\partial t} (\psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)) = 0.$$

Полученное равенство есть закон сохранения некоторой величины, который можно записать в виде:

$$\operatorname{div} \vec{j}_w + \frac{\partial}{\partial t} w = 0. \quad (3.4)$$

Причем сохраняющейся величиной является $w = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$. По Макс Борну,

$$w = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (3.5)$$

есть плотность вероятности найти электрон в данной точке пространства в данный момент времени. Вектор же

$$\vec{j}_w = \frac{\hbar}{2m_0i} (\psi^*(\vec{r}/t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t)) \quad (3.6)$$

представляет собой плотность тока вероятности. Поскольку, согласно (3.5) $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ есть плотность вероятности, то волновая функция должна быть нормирована:

$$\int \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) d\vec{r} = 1. \quad (3.7)$$

Если помножить уравнение (3.6) на заряд электрона e , то соотношение (3.4) представляет собой закон сохранения электрического заряда:

$$\operatorname{div} \vec{j}_e + \frac{\partial}{\partial t} \rho_e = 0, \quad (3.8)$$

где ρ_e – плотность электрического заряда, равная

$$\rho_e = e|\psi(\vec{r}, t)|^2, \quad (3.9)$$

а \vec{j}_e – плотность электрического тока, равная

$$\vec{j}_e = \frac{e\hbar}{2m_0i} (\psi^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t)). \quad (3.10)$$

Что же такое волновая функция $\psi(\vec{r}, t)$ с точки зрения Макса Борна? Что собой представляет электрон? Согласно полученным соотношениям (3.5), (3.6), (3.9) и (3.10) электрон ассоциирован с облаком волновой функции. Саму же волновую функцию можно считать амплитудой плотности вероятности найти электрон в данной точке пространства в данный момент времени. В микромире представление об электроне, как о некотором шарике, теряет смысл. Так в квантовой механике возникла так называемая статистическая интерпретация смысла волновой функции. Одновременно с этим возникла и статистическая (вероятностная) интерпретация кое-каких результатов предсказаний квантовой механики. В микромире

не имеет смысла говорить о координате электрона, его импульсе. Можно, однако, говорить о квантовомеханическом среднем значении координаты, импульса. Эти наблюдаемые квантовомеханические средние величины, согласно Макс Борну, находятся как усредненные по $\psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)$ величины. Наблюдаемое значение координаты $\langle x \rangle$ мы получим как квантовомеханическое среднее:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\vec{r}, t)x\psi(\vec{r}, t)dxdydz.$$

Аналогично, если нас интересует среднее значение x компоненты импульса $\langle p_x \rangle$, то:

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\vec{r}, t)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(\vec{r}, t)dxdydz.$$

Приведем еще в качестве примеров:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\vec{r}, t)(x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k})\psi(\vec{r}, t)dxdydz, \\ \langle \vec{p} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\vec{r}, t)\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t)dxdydz. \end{aligned}$$

Таким образом, в квантовой механике каждой физической величине соответствует некоторый оператор, действующий на волновую функцию ψ . Вообще говоря, в отличие от классической физики, где предполагается, что каждую величину можно знать с произвольно высокой точностью, в квантовой механике мы имеем дело с распределением физических величин, которые характеризуются не только средними значениями, но и дисперсией.

Важно иметь возможность найти квантовомеханическое среднее от оператора момента импульса

$$\vec{\hat{L}} = [\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}] = [\vec{r} \cdot \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}]$$

и его компонент:

$$\begin{aligned} \langle \hat{L}_z \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\vec{r}, t)\frac{\hbar}{i}(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})\psi(\vec{r}, t)dxdydz, \\ \langle \vec{\hat{L}} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\vec{r}, t)\frac{\hbar}{i}[\vec{r} \cdot \vec{\nabla}]\psi(\vec{r}, t)dxdydz. \end{aligned}$$

4. СООТНОШЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ ГЕЙЗЕНБЕРГА. ДИСКУССИЯ БОРА С ЭЙНШТЕЙНОМ

Установленные немецким физиком Вернером Гейзенбергом, соотношения неопределенностей накладывают принципиальные ограничения на величины погрешностей при одновременном измерении координаты x и x -компоненты импульса p_x . Согласно этим соотношениям

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (4.1)$$

где $\Delta p_x = \sqrt{\Delta p_x^2}$ и $\Delta x = \sqrt{\Delta x^2}$ – средние квадратичные погрешности при измерении импульса p_x и сопряженной с импульсом координаты x . Рассмотрим сначала формальное доказательство этого соотношения, а затем проиллюстрируем его примером.

Рассмотрим одномерную задачу о движении электрона в направлении ОХ. Введем «сопутствующую» движению электрона систему координат. Это будет такая система координат, в которой электрон находится в начале координат, то есть среднее значение его координаты равно нулю:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx = 0.$$

Кроме того, «сопутствующая» система координат движется со скоростью $v = \langle p_x \rangle / m_0$ вместе с электроном. В данном случае среднее значение x -компоненты импульса тоже будет равно нулю:

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) dx = 0.$$

Нетрудно заметить, что в этой системе координат $\langle \Delta x^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle$. То же можно заключить и для $\langle \Delta p_x^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle$.

Для доказательства соотношения неопределенностей, рассмотрим положительно определенную квадратичную форму:

$$J(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \xi x \psi(x) + \frac{d\psi(x)}{dx} \right|^2 dx,$$

где ξ – вещественное число.

В раскрытом виде этот квадратичный по ξ трехчлен равен:

$$\begin{aligned} & \xi^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x^2 \psi(x) dx + \xi \int_{-\infty}^{+\infty} x \left(\psi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx} + \right. \\ & \left. + \psi(x) \frac{d\psi^*(x)}{dx} \right) dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \psi^*(x)}{\partial x} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} dx \geq 0. \end{aligned}$$

В полученном трехчлене первое слагаемое представляет собой $\langle x^2 \rangle = \Delta x^2$.

Второе слагаемое после интегрирования по частям:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial}{\partial x} (\psi^*(x) \psi(x)) dx = x \psi^*(x) \psi(x) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx.$$

В этом выражении внеинтегральный член обращается в нуль вследствие очень быстрого убывания волновой функции при стремлении аргумента волновой функции $x \rightarrow \pm\infty$. Второе слагаемое в этом выражении есть интеграл нормировки и он равен: $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$. Третье слагаемое интегрируем по частям:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \psi^*(x)}{\partial x} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} dx = \left(\psi^*(x) \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} dx \right).$$

Опять-таки, внеинтегральный член здесь также равен нулю. Вспоминая, что $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$, заключаем, что

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \psi^*(x)}{\partial x} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} dx = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{p}_x^2 \psi(x) dx = \frac{\langle \Delta p_x \rangle}{\hbar^2}.$$

Таким образом, рассматриваемый квадратный трехчлен имеет вид:

$$\langle \Delta x^2 \rangle \xi^2 - \xi + \frac{1}{\hbar^2} \langle \Delta p_x^2 \rangle \geq 0.$$

Из требования неотрицательности квадратного трехчлена, получаем:

$$\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} \cdot \sqrt{\langle \Delta p_x^2 \rangle} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (4.2)$$

Так как средние квадратичные погрешности и просто средние погрешности являются величинами одного порядка, то вместо соотношения (4.2) можно использовать соотношение:

$$\langle \Delta x \rangle \cdot \langle \Delta p_x \rangle \geq \hbar \quad (4.3)$$

в качестве соотношения неопределенности Гейзенберга.

Воспользовавшись эквивалентностью трех пространственных направлений, мы можем записать еще два соотношения неопределенности:

$$\langle \Delta y \rangle \cdot \langle \Delta p_y \rangle \geq \hbar, \quad \langle \Delta z \rangle \cdot \langle \Delta p_z \rangle \geq \hbar. \quad (4.4)$$

Как следствие релятивистской инвариантности, к трем пространственным соотношениям неопределенности мы должны добавить четвертое соотношение:

$$\langle \Delta t \rangle \cdot \langle \Delta E \rangle \geq \hbar. \quad (4.5)$$

Четвертое соотношение (4.5) может быть истолковано следующим образом. Если мы измеряем величину энергии состояния электрона E и время, за которое происходит процесс измерения, равно Δt , то погрешность в величине энергии будет равна ΔE .

Соотношение (4.5) может быть полезным при оценке времени процесса перехода электрона из состояния E_2 в состояние с более низкой энергией E_1 . Когда происходит такой процесс, то энергию системы мы знаем с точностью до

$$\Delta E = E_2 - E_1.$$

Следовательно, процесс перехода продолжается время $\Delta t = \frac{\hbar}{\Delta E}$.

Следует, однако, иметь в виду, что соотношение (4.5) имеет другой статус, чем (4.3), поскольку в нерелятивистской квантовой механике время, в отличие от координаты, не рассматривается, как оператор, а применение соотношения неопределенности к релятивистской квантовой механике приводит к глубоким проблемам, впервые отмеченным Ландау и Пайерлсом (1930). Мы коснемся этих трудностей позже, при рассмотрении уравнения Дирака.

Не все физики восприняли положительно статистическую трактовку волновой функции и соотношения неопределенностей Гейзенберга. Так, между Н. Бором и А. Эйнштейном возникла дискуссия. Эйнштейн несколько раз пытался придумать такой эксперимент (*experimentum crucis* – решающий эксперимент), в котором было бы нарушено соотношение неопределенности. Но каждый раз Бор доказывал, что соотношение неопределенности выполняется.

Рассмотрим для начала такой мысленный эксперимент (опыт со щелью), в котором монохроматический пучок электронов, импульс каждого из которых в точности равен $\vec{p} = (p, 0, 0)$, налетает на экран, перпендикулярный направлению

потока (рис. 4.1). В экране имеется щель шириной a . Тогда $\Delta y = 0/2$, а $\Delta p_y = 0$. Произведение погрешностей будет тогда равно $\Delta y \cdot \Delta p_y = \frac{a}{2} \cdot 0 = 0$. Как будто соотношение неопределенностей не выполняется!

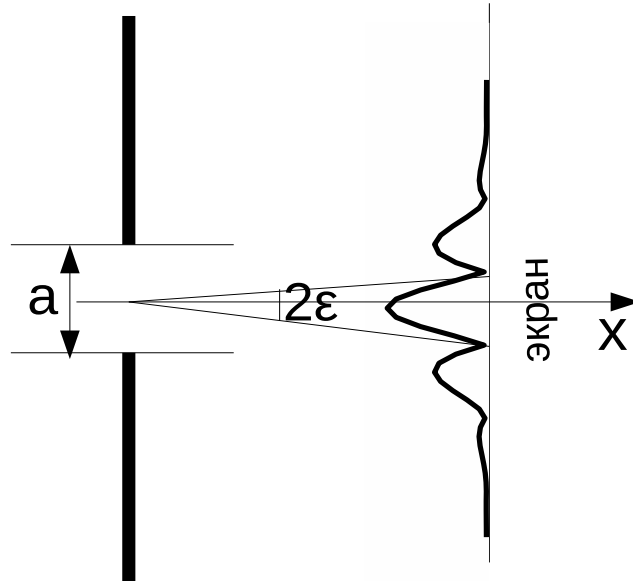


Рис. 4.1. Опыт со щелью

Ситуация, однако, требует внимательного анализа. При прохождении электронов через щель происходит взаимодействие электронов с ее стенками. На экране возникает дифракционная картина. Основная доля электронов попадает в область главного максимума интенсивности. Это пространство ограничено двугранным углом 2ε , где угол ε определяется условием минимума интенсивности при дифракции от щели: $a \sin(\pm\varepsilon) = \pm\lambda$, где λ – дебройлевская длина волны электрона. Вследствие этого, возникнет некоторый разброс вектора импульса электрона, появится отличная от нуля y -компонента импульса: $\pm p_y = p \sin(\pm\varepsilon)$. Тогда для Δp_y имеем:

$$-p \sin \varepsilon < \Delta p_y < p \sin \varepsilon.$$

Произведение погрешностей будет равно $\Delta y \cdot \Delta p_y = \frac{a}{2} \cdot p \sin \varepsilon = \frac{p\lambda}{2} = \frac{h}{2}$. Так Бор доказал, что соотношение неопределенности Гейзенберга выполняется.

5. КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ (МЕТОД ВКБ)

Квазиклассическое приближение – это метод решения задач квантовой механики, предложенный Вентцелем, Крамерсом и Бриллюэном. По заглавным буквам фамилий авторов этого метода его называют методом ВКБ. Рассмотрим одномерное стационарное уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\psi''(x) + U(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (5.1)$$

где штрих означает производную $\frac{d}{dx}$.

Перепишем уравнение (5.1) в каноническом (с точки зрения математиков) виде:

$$\psi''(x) + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E - U(x))\psi(x) = 0. \quad (5.2)$$

Идея метода ВКБ заключается в том, что решение уравнения (5.2) ищется в виде:

$$\psi(x) = \exp\left\{\left(\frac{i}{\hbar}\right)\sigma(x)\right\}, \quad (5.3)$$

причем новая неизвестная функция $\sigma(x)$ ищется в виде разложения в ряд по постоянной \hbar , рассматриваемой как малый параметр. Предполагается, что квантовое описание должно переходить в классическое при $\hbar \rightarrow 0$ – боровский принцип соответствия:

$$\sigma(x) = \sigma_0(x) + \frac{\hbar}{i}\sigma_1(x) + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\sigma_2(x) + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{i}\right)^n \sigma_n(x). \quad (5.4)$$

Смысл такого разложения в том, что каждый последующий член разложения представляет собой учет квантовых поправок более высокого порядка по сравнению с предыдущим слагаемым. Найдем теперь $\psi''(x)$. Согласно (5.3), получим:

$$\psi''(x) = \left(\left(\frac{i}{\hbar}\right)\sigma''(x) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2(\sigma'(x))^2\right)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)\right\}. \quad (5.5)$$

Подставляя (5.5) в (5.2), после сокращения на $\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)\right\}$, получаем нелинейное уравнение:

$$\frac{i}{\hbar}\sigma''(x) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2(\sigma'(x))^2 + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E - U(x)) = 0. \quad (5.6)$$

Используя для $\sigma(x)$ разложение (5.4), после подстановки его в (5.6), получим ряд (полином) по степеням \hbar :

$$\frac{i}{\hbar}(\sigma_0''(x) + \frac{\hbar}{i}\sigma_1''(x) + \dots) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 ((\sigma_0'(x))^2 + 2\frac{\hbar}{i}\sigma_0'\sigma_1'(x) + \dots) + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 (2\sigma_0'(x)\sigma_2'(x) + (\sigma_1'(x))^2 + \dots) + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E - U(x)) = 0.$$

Чтобы полученный полином равнялся тождественно нулю, необходимо потребовать, чтобы все коэффициенты при всех степенях \hbar равнялись нулю. Таким образом, мы получаем цепочку равенств:

$$\begin{aligned} (\sigma_0'(x))^2 - 2m_0(E - U(x)) &= 0 \\ \sigma_0''(x) + 2\sigma_0'(x)\sigma_1'(x) &= 0 \\ \sigma_1''(x) + 2\sigma_0'(x)\sigma_2'(x) + (\sigma_1'(x))^2 &= 0 \\ \dots\dots\dots \end{aligned}$$

Структура полученных равенств такова, что из первого равенства можно найти

$$\sigma_0'(x) = \pm \sqrt{2m_0(E - U(x))} = \pm p(x), \tag{5.7}$$

из второго равенства

$$\sigma_1'(x) = -\frac{1}{2} \frac{\sigma_0''(x)}{\sigma_0'(x)} = -\frac{1}{2} \frac{d \ln \sigma_0'(x)}{dx}, \tag{5.8}$$

и так далее. Для наших целей нам достаточно использовать только первые два равенства. С помощью (5.7) и (5.8) находим:

$$\sigma(x) = \sigma_0(x) + \frac{\hbar}{i}\sigma_1(x) = \pm \int p(x)dx - \frac{\hbar}{2i} \ln |p(x)|.$$

Введенная величина

$$p(x) = \sqrt{2m_0(E - U(x))}$$

является импульсом, зависящим от координаты x . Получив $\sigma(x)$, находим волновую функцию $\psi(x)$:

$$\psi(x) = (p(x))^{-1/2} \exp \left\{ \pm \frac{i}{\hbar} \int p(x)dx \right\}. \tag{5.9}$$

Волновая функция $\psi(x)$ есть приближенное решение дифференциального уравнения второго порядка (5.1). Следовательно, полное решение уравнения Шредингера должно содержать две константы, которые определяются из граничных условий. Вводя зависящий от координаты и энергии E волновой вектор $k(x) = p(x)/\hbar$, запишем $\psi(x)$ в более удобном виде:

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{k(x)}} \exp \left\{ i \int k(x) dx \right\} + \frac{C_2}{\sqrt{k(x)}} \exp \left\{ -i \int k(x) dx \right\}. \quad (5.10)$$

где C_1 и C_2 – произвольные константы, которые определяются из граничных условий. В выражении (5.10) не конкретизированы пределы интеграла в показателях экспоненты. Это можно уточнить, если известен потенциал $U(x)$.

Пусть потенциал ведет себя так, как это показано на рис. 5.1. Обозначим через x_0 точку пересечения горизонтальной прямой $E = const$ с кривой $U(x)$. Точка x_0 будет точкой остановки классической траектории частицы. Классическая частица будет налетать на склон потенциальной энергии $U(x)$, дойдет до точки x_0 , остановится, ибо в этой точке ее скорость $v = \frac{p}{m_0}$ обратится в нуль, и будет скатываться по склону потенциальной горы обратно. Квантовая частица будет себя вести иначе. Если мы в качестве верхнего предела возьмем точку x_0 , то решение (5.10) примет вид:

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{k(x)}} \exp \left\{ i \int_x^{x_0} k(x) dx \right\} + \frac{C_2}{\sqrt{k(x)}} \exp \left\{ -i \int_x^{x_0} k(x) dx \right\}. \quad (5.11)$$

На отрезке прямой $-\infty < x \leq x_0$ решение (5.11) представляет собой суперпозицию налетающей и отраженной от склона потенциальной горы дебройлевских волн. Причем налетающей волной будет второе слагаемое в (5.11), а отраженной волной – первое слагаемое в (5.11).

Квантовая частица может оказаться и в области $x_0 \leq x < \infty$. В самом деле, в той области $k(x)$ становится чисто мнимым. Тогда, представив $k(x)$ в виде $k(x) = i|k(x)|$ из (5.11) имеем:

$$\psi(x) = \frac{C'_1}{\sqrt{|k(x)|}} \exp \left\{ - \int_{x_0}^x |k(x)| dx \right\} + \frac{C'_2}{\sqrt{|k(x)|}} \exp \left\{ \int_{x_0}^x |k(x)| dx \right\}. \quad (5.12)$$

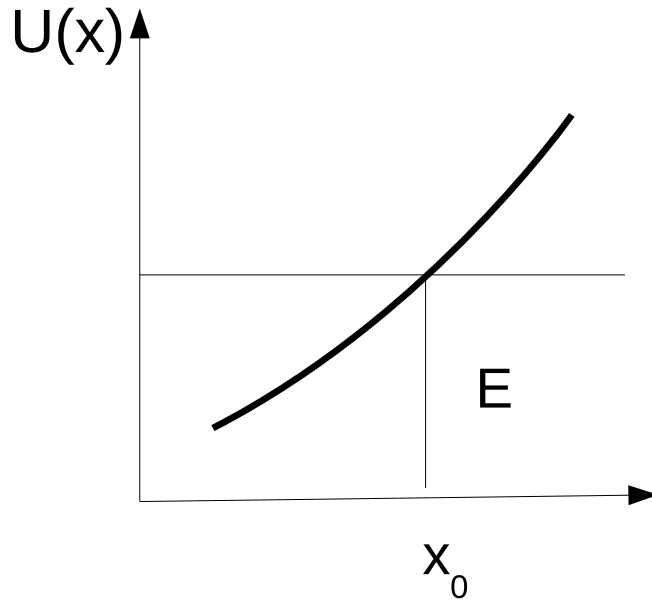


Рис. 5.1. Потенциальное поле

Первое слагаемое в (5.12) является монотонно убывающей функцией, а второе – монотонно возрастающей функцией. Из физических соображений возрастающее слагаемое мы должны отбросить, положив $C_2 = 0$. Правильное решение в области $x_0 \leq x < \infty$ будет иметь вид:

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{|k(x)|}} \exp \left\{ - \int_{x_0}^x |k(x)| dx \right\}. \quad (5.13)$$

Возникает вопрос, как правильно от решения (5.13) перейти к решению в области $-\infty < x \leq x_0$. Приближенная волновая функция становится бесконечно большой в точке $x = x_0$, так как $k(x)$ в точке $x = x_0$ равно нулю. Чтобы правильно совершить такой переход, воспользуемся методом Цвана, который предложил обходить «гору», которой является волновая функция вблизи точки $x = x_0$, по одному из склонов «горы», для чего вместо переменной x ввел добавочно мнимую переменную iy . Следовательно, вблизи точки $x = x_0$ мы будем иметь дело с комплексной переменной $z = x + iy$. В комплексной плоскости можно обойти точку $z = x_0$ по окружности достаточно малого радиуса ρ , причем решение на этой окружности всюду будет непрерывным. Будем двигаться со стороны $x > x_0$, где

решение имеет вид (5.13). Когда $x = x_0 + \rho$, то далее мы будем перемещаться по окружности радиуса ρ в верхней полуплоскости комплексной плоскости z , причем на этой окружности $z - x_0 = \rho e^{i\varphi}$. При не слишком больших значениях ρ мы можем разложить $k^2(x)$ вблизи точки $x = x_0$ и ограничиться единственным не равным нулю слагаемым:

$$k^2(x) \approx \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U(x_0) - \frac{dU(x)}{dx} \Big|_{x=x_0} (x - x_0)) = -\frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{dU(x)}{dx} (x - x_0) = -\alpha(x - x_0),$$

где $\alpha > 0$ (что следует из того, что $dU(x)/dx > 0$). Тогда

$$\int_{x_0}^x |k(x)| dx = \alpha^{1/2} \int_{x_0}^x (x - x_0)^{1/2} dx = \frac{2}{3} \alpha^{1/2} (x - x_0)^{3/2}.$$

На верхней полуокружности этот интеграл примет вид:

$$\int_{x_0}^x |k(x)| dx = \frac{2}{3} \alpha^{1/2} \rho^{3/2} \exp \left\{ i \frac{3\varphi}{2} \right\} = \frac{2}{3} \alpha^{1/2} \rho^{3/2} \left(\cos \frac{3\varphi}{2} + i \sin \frac{3\varphi}{2} \right). \quad (5.14)$$

При этом $0 \leq \varphi \leq \pi$. В указанном интервале изменения угла φ , $\cos \frac{3\varphi}{2}$ убывает от значения, равного единице при $\varphi = 0$, до значения, равного минус единице при $\varphi = 2\pi/3$. После этого, $\cos \varphi$ опять возрастает до значения, равного нулю при $\varphi = \pi$. При $\varphi = \pi$ показатель экспоненты обратится в

$$i \frac{2}{3} \alpha^{1/2} \rho^{3/2} = i \varepsilon^{1/2} \frac{2}{3} (x_0 - x)^{3/2} = i \int_x^{x_0} k(x) dx.$$

Таким образом, при обходе по верхней части полуокружности имеем:

$$\exp \left\{ - \int_{x_0}^x |k(x)| dx \right\} \rightarrow \exp \left\{ i \int_x^{x_0} k(x) dx \right\}.$$

Рассмотрим теперь, как будет преобразовываться предэкспоненциальный множитель $|k(x)|^{-1/2}$:

$$|k(x)|^{-1/2} = \alpha^{-1/4} \rho^{-1/4} \exp \left(-i \frac{\varphi}{4} \right) \rightarrow \alpha^{-1/4} \rho^{-1/4} \exp \left(-i \frac{\pi}{4} \right) = \frac{\exp \left(-i \frac{\pi}{4} \right)}{\sqrt{k(x)}}.$$

Следовательно, мы имеем:

$$\frac{1}{\sqrt{|k(x)|}} \exp \left\{ - \int_{x_0}^x |k(x)| dx \right\} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \exp \left\{ i \left(\int_x^{x_0} k(x) dx - \frac{\pi}{4} \right) \right\}. \quad (5.15)$$

При таком переходе мы смогли определить лишь коэффициент C_1 (5.11).

Если же совершать переход по нижней полуокружности, то можно получить:

$$\frac{1}{\sqrt{|k(x)|}} \exp \left\{ - \int_{x_0}^x |k(x)| dx \right\} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \exp \left\{ -i \left(\int_x^{x_0} k(x) dx - \frac{\pi}{4} \right) \right\}. \quad (5.16)$$

Эта процедура позволяет определить коэффициент C_2 в (5.11). Тот факт, что при обходе точки x_0 мы не можем одновременно получить оба коэффициента C_1 и C_2 , связан с тем обстоятельством, что в силу асимптотического характера решений при обходе по полуокружности одно из этих решений исчезает. При выходе на действительную ось оба эти решения одного порядка. В силу сказанного, истинное решение в области $-\infty < x \leq x_0$ будет суммой (5.15) и (5.16):

$$\frac{1}{\sqrt{|k(x)|}} \exp \left\{ - \int_{x_0}^x |k(x)| dx \right\} \rightarrow \frac{2}{\sqrt{k(x)}} \cos \left\{ \int_x^{x_0} k(x) dx - \frac{\pi}{4} \right\}. \quad (5.17)$$

Формула (5.17) есть **формула связи** и часто будет использоваться в дальнейшем.

6. ФИНИТНОЕ ДВИЖЕНИЕ. КВАНТОВАНИЕ ФИНИТНОГО ДВИЖЕНИЯ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Финитным движением называется такое движение, классическая траектория которого находится в ограниченной области пространства. В квантовой механике о траектории говорить не имеет смысла, но понятие ограниченности пространства, в котором может находиться электрон, можно до некоторой степени использовать. Для одноэлектронных задач, при переходе от классики к квантовой механике, всегда будем получать для волновых функций экспоненциальное затухание волновой функции на бесконечности в случае финитного движения. В одномерном случае, в котором классическая траектория частицы будет всегда отрезком прямой, финитным движением будет движение в потенциальном поле, имеющим вид потенциальной ямы (рис. 6.1).

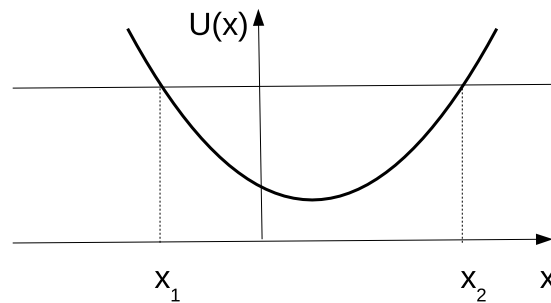


Рис. 6.1. Потенциальная яма

В этом случае, горизонтальная прямая $E = const$ будет иметь две точки пересечения с кривой потенциальной энергии $U(x)$. Это будут две точки остановки классической траектории, назовем их x_1 и x_2 . Классическая частица будет совершать колебательные движения между точками x_1 и x_2 , скатываясь с левого берега потенциальной ямы и накатываясь на правый берег, и обратно. Волновая функция квантовой частицы будет экспоненциально убывать в областях левее точки x_1 и правее точки x_2 . Согласно рассмотренному в предыдущем разделе, квазиклассическая волновая функция в области $-\infty < x \leq x_1$ будет иметь вид:

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{|k(x)|}} \exp \left\{ - \int_x^{x_1} |k(x)| dx \right\}. \quad (6.1)$$

По формуле связи для области $x_1 \leq x \leq x_2$ волновая функция должна выглядеть следующим образом

$$\psi(x) = \frac{2C}{\sqrt{k(x)}} \cos \left\{ \int_{x_1}^x k(x) dx - \frac{\pi}{4} \right\}. \quad (6.2)$$

В области $x_2 \leq x < +\infty$ волновая функция имеет вид:

$$\psi(x) = \frac{C'}{\sqrt{|k(x)|}} \exp \left\{ - \int_{x_2}^x |k(x)| dx \right\}. \quad (6.3)$$

Если же «нырять» в область классически допустимого движения с правого берега, то, как следует из формулы связи, из (6.3) получим:

$$\psi(x) = \frac{2C'}{\sqrt{k(x)}} \cos \left\{ \int_x^{x_2} k(x) dx - \frac{\pi}{4} \right\}. \quad (6.4)$$

Мы получили два как будто бы, различных выражения для волновой функции $\psi(x)$. Однако, решение должно быть однозначным. Можно показать, что решения (6.2) и (6.4) совпадут, при соблюдении некоторых условий. Действительно, рассмотрим косинусы в (6.2) и (6.4).

$$\begin{aligned} \cos \left\{ \int_{x_1}^x k(x) dx - \frac{\pi}{4} \right\} &= \cos \left\{ \left(\int_{x_1}^{x_2} k(x) dx - \frac{\pi}{2} \right) - \left(\int_x^{x_2} k(x) dx - \frac{\pi}{4} \right) \right\} = \\ &= \cos \left\{ \int_{x_1}^{x_2} k(x) dx - \frac{\pi}{2} \right\} \cos \left\{ \int_x^{x_2} k(x) dx - \frac{\pi}{4} \right\} + \\ &+ \sin \left\{ \int_{x_1}^{x_2} k(x) dx - \frac{\pi}{2} \right\} \sin \left\{ \int_x^{x_2} k(x) dx - \frac{\pi}{4} \right\}. \end{aligned}$$

Для того, чтобы решение было однозначным, необходимо потребовать,

$$\int_{x_1}^{x_2} k(x) dx = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi, \quad (6.5)$$

и

$$C' = (-1)^n C,$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$ – целое число, либо нуль. Условие (6.5) является условием квантования, которое естественным образом приводит к появлению квантового числа n в задачах квантовой механики. Из формулы (6.5) следует, что электрон может иметь лишь дискретный набор возможных энергий. В самом деле, поскольку $k(x) = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U(x))}$, то после интегрирования (6.5) мы получим соотношение типа $f(E) = (n + 1/2)\pi$. Находя из этого уравнения E , получим, что энергия E будет зависеть от целого квантового числа n , то есть $E = E_n$ и мы имеем дискретный

спектр энергий, которыми может обладать электрон. Энергия финитного движения в квантовой механике всегда квантуется.

В отличие от старой квантовой механики (работы Н. Бора), в которой квантовое число вводилось искусственно с помощью условия квантования

$$\oint p(x)dx = nh, \quad (6.6)$$

при использовании метода ВКБ квантовое число n получается естественным путем. Приведем полученное нами условие квантования (6.5) к виду (6.6). Для этого на фазовой плоскости $x, p(x)$ изобразим фазовую траекторию. Это будет замкнутая кривая. Вычислим интеграл $\oint p(x)dx$ вдоль этой замкнутой кривой:

$$\begin{aligned} \oint p(x)dx &= \int_{\text{верхняя часть траектории}} k(x)dx + \int_{\text{нижняя часть траектории}} (-p(x))dx = \\ &= 2\hbar \int k(x)dx = 2\hbar(n + 1/2)\pi = (n + 1/2)h \end{aligned}$$

Как видно, в нашем случае условие квантования отличается от (6.6) половинкой:

$$\oint p(x)dx = (n + 1/2)\pi. \quad (6.7)$$

Записанное в таком виде, условие квантования называется условием квантования Бора – Зоммерфельда.

Для финитного движения квазиклассическая волновая функция имеет вид

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{C}{\sqrt{|k(x)|}} \exp\left\{-\int_x^{x_1} |k(x)|dx\right\}, & -\infty < x < x_1 \\ \frac{2C}{\sqrt{|k(x)|}} \cos\left\{\int_{x_1}^x k(x)dx - \frac{\pi}{4}\right\}, & x_1 < x < x_2 \\ \frac{C}{\sqrt{|k(x)|}} \exp\left\{-\int_{x_2}^x |k(x)|dx\right\}, & x_2 < x < \infty \end{cases}, \quad (6.8)$$

где C – нормировочная постоянная. Согласно В. Паули, в интеграле нормировки можно пренебречь первым и третьим слагаемыми от экспоненциально затухающих хвостов волновой функции:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^2(x)dx &= C^2 \left\{ \int_{-\infty}^{x_1} \frac{\exp(-2\int_x^{x_1} |k(x)|dx)}{|k(x)|} + \right. \\ &\quad \left. + \int_{x_1}^{x_2} \frac{4}{k(x)} \cos^2\left(\int_{x_1}^x k(x)dx - \frac{\pi}{4}\right) dx + \right. \end{aligned}$$

$$+ \int_{x_2}^{\infty} \frac{\exp(-2 \int_{x_2}^x |k(x)| dx)}{|k(x)|} \Big\}$$

Тогда интеграл нормировки примет вид

$$4C^2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{\cos^2\left(\int_{x_1}^x k(x) dx - \frac{\pi}{4}\right)}{k(x)} dx = 2C^2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{k(x)} = 1.$$

Здесь, согласно Паули, квадрат косинуса заменен средним значением равным 1/2. Для C тогда получаем выражение

$$C = \left\{ 2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{k(x)} \right\}^{-1/2}.$$

Вспоминая, что $k(x) = \frac{p(x)}{\hbar} = \frac{mv(x)}{\hbar}$ для C получим

$$C = 2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{k(x)} = \frac{2\hbar}{m_0} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{v(x)} = \frac{\hbar}{m_0} T,$$

где $T = 2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{v(x)}$ – период колебательного движения электрона от точки x_1 до точки x_2 и обратно, от точки x_2 до точки x_1 . Заменяя период T на частоту $\omega = \frac{2\pi}{T}$ для нормировочной константы C имеем

$$C = \sqrt{\frac{m_0 \omega}{2\pi \hbar}}.$$

Итак, для нормированной волновой функции электрона, движущегося в классически дозированной области, имеем

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2m_0 \omega}{k(x)}} \cos\left(\int_{x_1}^x k(x) dx - \frac{\pi}{4}\right).$$

Заменяя $k(x)$ через $v(x)$ получим

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2\omega}{\pi v(x)}} \cos\left(\int_{x_1}^x k(x) dx - \frac{\pi}{4}\right), \quad x_1 < x < x_2. \quad (6.9)$$

В методе ВКБ выражением (6.9) является точным.

В указанных выше приближениях, вероятность нахождения электрона между точками x и $x + dx$ может быть оценена как

$$|\psi(x)|^2 dx = \frac{2\omega}{\pi} \frac{dx}{v(x)} = \frac{dt}{T}, \quad (6.10)$$

где $dt = dx/v(x)$ – время, за которое классическая частица проходит расстояние dx . Соотношение 6.10 выглядит очень естественно с точки зрения классической механики и потому очевидно удовлетворяет принципу соответствия.

7. ПРОСТЕЙШИЕ ЗАДАЧИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

7.1. Линейный гармонический осциллятор

Рассмотрим поведение квантовой частицы, находящейся в потенциальном поле $U(x) = \frac{kx^2}{2} = \frac{m_0\omega^2}{2}x^2$ (рис. 7.1). Здесь k – коэффициент упругости пружины, с которым связана частота собственных колебаний классического осциллятора соотношением $\omega = \sqrt{k/m_0}$.

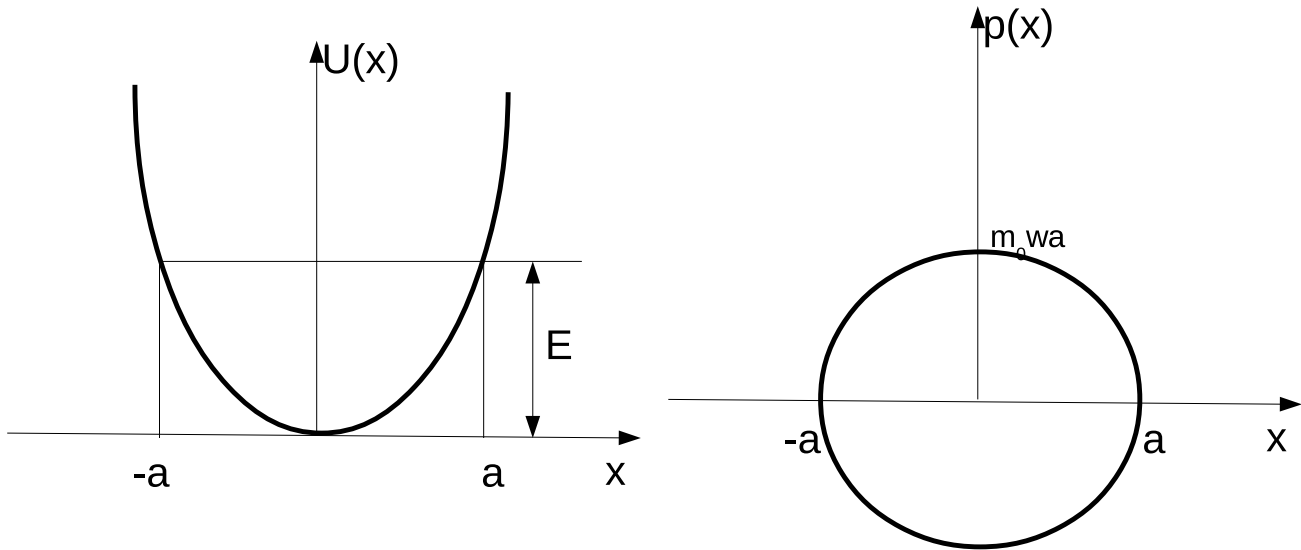


Рис. 7.1. Кривая потенциальной энергии и соответствующая ей фазовая траектория для линейного гармонического осциллятора

Одномерное уравнение Шредингера для нашей задачи имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\psi''(x) + \frac{m_0\omega^2}{2}x^2\psi(x) = E\psi(x). \quad (7.1)$$

Записав уравнение Шредингера в каноническом виде:

$$\psi''(x) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - \frac{m_0\omega^2}{2}x^2 \right) \psi(x) = 0, \quad (7.2)$$

получаем для $k^2(x)$:

$$k^2(x) = \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - \frac{m_0\omega^2}{2}x^2 \right), \quad (7.3)$$

что дает возможность записать условие квантования в виде:

$$\int_{-a}^{+a} \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - \frac{m_0\omega^2}{2} x^2 \right)} dx = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi. \quad (7.4)$$

Пределами интегрирования являются точки остановки классической траектории: $|a| = \sqrt{\frac{2E}{m_0\omega^2}}$.

Непосредственное вычисление интеграла квантования дает

$$\int_{-a}^{+a} \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - \frac{m_0\omega^2}{2} x^2 \right)} dx = \frac{\pi E}{\hbar\omega}.$$

Таким образом, для спектра энергий линейного гармонического осциллятора имеем:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (7.5)$$

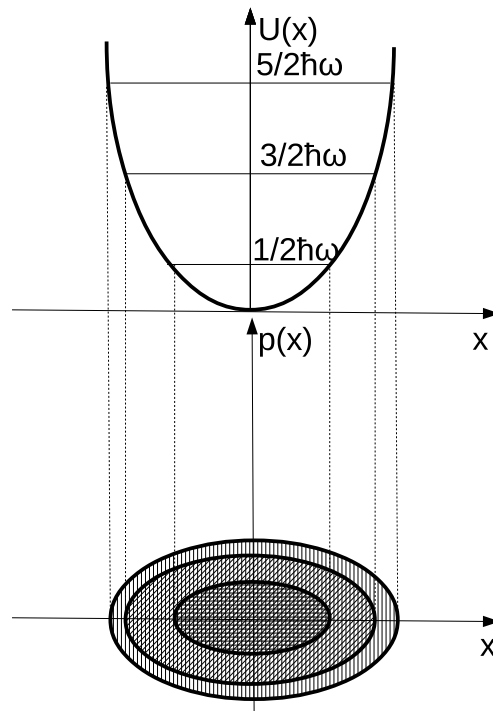


Рис. 7.2. Спектр энергетических уровней (диаграмма Гротриана) для линейного гармонического осциллятора. Изображены уровни E_0 , E_1 и E_2 . На нижней диаграмме показаны фазовые траектории соответствующих состояний

Здесь целое число $n = 0, 1, 2, \dots$ есть квантовое число в задаче о линейном гармоническом осцилляторе. Графическое представление о спектре энергии

осциллятора дано на рис. 7.2 (диаграмма Гротриана). Как видно, спектр энергии эквидистантен – расстояния между соседними уровнями одинаковы и равны $\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$.

Важно подчеркнуть, что для этой конкретной задачи квазиклассический спектр совпадает с точным. Приведем также вид квазиклассических волновых функций $\psi_n(x)$ в задаче о линейном гармоническом осцилляторе. В классически разрешенной области $-a \leq x \leq +a$ волновые функции имеют вид:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2\omega}{\pi}} \frac{1}{\sqrt[4]{(2/m_0)(E_n - m_0\omega^2 x^2/2)}} \cos \left\{ \int_{-a_n}^x k_n(x) - \pi/4 \right\} \quad (7.6)$$

7.2. Плоский ротатор

Задача о плоском ротаторе представляет собой задачу о поведении частицы, которая может двигаться по окружности фиксированного радиуса. В этом случае потенциальная энергия равна нулю, вместо таковой выступает жесткое условие связи – частица не может покинуть своей окружности. Запишем уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (7.7)$$

Рассмотрим сначала пространственный ротатор, то есть, движение частицы по сфере постоянного радиуса. Естественно использовать для наших целей сферическую систему координат, то есть необходимо в (7.7) перейти от переменных (x, y, z) к переменным (r, θ, φ) . Сферические переменные связаны с декартовыми следующими соотношениями:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta. \quad (7.8)$$

Справедливы будут и обратные соотношения:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \theta = \arctg(\sqrt{x^2 + y^2}/z), \quad \varphi = \arctg(y/x). \quad (7.9)$$

С помощью приведенных соотношений необходимо оператор Лапласа (лапласиан) выразить через сферические переменные:

$$\Delta = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \quad (7.10)$$

$$\frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$

Вывод соотношения (7.10) приводится в курсе методов математической физики. Часто удобно лапласиан в сферической системе представить в виде:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi}, \quad (7.11)$$

где

$$\Delta_{\theta, \varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right), \quad (7.12)$$

разделяя производные по радиальной переменной от производных по угловым переменным.

Вернемся теперь к задаче о плоском ротаторе. Окружность, по которой может двигаться электрон, расположим в плоскости XY , центр этой окружности поместим в начале координат. Пусть радиус этой окружности будет равен R . Единственной переменной, от которой может зависеть волновая функция, будет угол φ . Уравнение Шредингера для плоского ротатора в таком случае примет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0 R^2} \Phi''(\varphi) = E \Phi(\varphi). \quad (7.13)$$

В уравнении (7.13) волновую функцию, зависящую только от угла φ мы обозначили как $\psi(\varphi) = \Phi(\varphi)$. Записав уравнение (7.13) в каноническом виде

$\Phi''(\varphi) + \frac{2m_0 R^2}{\hbar^2} E \Phi(\varphi) = 0$, легко находим решение:

$$\Phi(\varphi) = C \exp \left\{ \pm i \sqrt{\frac{2m_0 R^2}{\hbar^2} E} \cdot \varphi \right\}. \quad (7.14)$$

Из условия однозначности $\Phi(\varphi + 2\pi \cdot n) = \Phi(\varphi)$ вытекает, что

$$\sqrt{\frac{2m_0 R^2}{\hbar^2} E} = m, \quad (7.15)$$

причем $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Так, в задаче о плоском ротаторе появляется магнитное квантовое число m . Из (7.15) получаем спектр возможных энергий:

$$E_m = \frac{\hbar^2}{2m_0 R^2} m^2, \quad (7.16)$$

а (7.14) дает набор волновых функций, соответствующих найденным значениям энергий:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm im\varphi). \quad (7.17)$$

Множитель $C = 1/\sqrt{2\pi}$ получается из требования нормировки волновой функции:

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

Задача о плоском ротаторе связана с законом сохранения Z-компоненты момента импульса. В самом деле, найдем выражение для оператора Z-компоненты момента импульса в сферической системе координат:

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \left(x \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - y \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right).$$

Воспользовавшись формулами (7.9), нетрудно получить:

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (7.18)$$

Поддействовав оператором \hat{L}_z на волновую функцию (7.17), получим:

$$\hat{L}_z \Phi_m(\varphi) = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\partial}{\partial \varphi} \exp\{\pm im\varphi\} = \pm m\hbar \cdot \Phi_m(\varphi).$$

Мы получили, что

$$\hat{L}_z \Phi_m(\varphi) = m\hbar \Phi_m(\varphi). \quad (7.19)$$

Такое соотношение означает, что волновая функция $\Phi_m(\varphi)$ является собственной функцией оператора \hat{L}_z , а $m\hbar$ - собственным значением оператора \hat{L}_z . На основании соотношения (7.13), можно также сказать, что волновая функция $\Phi_m(\varphi)$ является также и собственной функцией оператора Гамильтона, а соотношение (7.16) показывает, что $E_m = \frac{\hbar^2}{2m_0R^2}m^2$ является собственным значением оператора Гамильтона.

7.3. Пространственный ротатор

Пространственным ротатором называется квантовомеханическая система, представляющая собой электрон, который может двигаться лишь по поверхности сферы фиксированного радиуса R . Волновую функцию системы, в которой отсутствует зависимость от модуля радиус – вектора, общепринято обозначать через $Y(\theta, \varphi)$. Уравнение Шредингера для пространственного ротатора примет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0R^2}\Delta_{\theta,\varphi}Y(\theta,\varphi) = EY(\theta,\varphi). \quad (7.20)$$

Решением этого уравнения является функция $Y = Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{1/2} (1 - \cos^2 \theta)^{m/2} \frac{1}{2^l l!} \frac{\partial^{l+|m|}}{\partial(\cos \theta)^{l+|m|}} (\cos^2 \theta - 1)^l \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\{im\varphi\}, \quad (7.21)$$

называемая сферической гармоникой.

Выражение для $Y_{l,m}$ дано без вывода. Для спектра энергии получаем результат:

$$E = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0R^2}, \quad (7.22)$$

который будет обоснован ниже. В приведенных выражениях $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ – орбитальное квантовое число, а $m = \pm l, \pm(l-1), \pm(l-2), \dots, \pm 1, 0$ – уже известное нам из задачи о плоском ротаторе магнитное квантовое число. Однако, в задаче о пространственном ротаторе модуль магнитного квантового числа ограничен сверху величиной l . Приведенное длинное выражение для волновой функции $Y_{l,m}$ может быть представлено как произведение функций $T_{l,m}(\theta)$ и известной уже функции $\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\{im\varphi\}$, которая является решением задачи о плоском ротаторе:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = T_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi), \quad (7.23)$$

где

$$T_{l,m}(\theta) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{1/2} (1 - \cos^2 \theta)^{m/2} \frac{1}{2^l l!} \frac{\partial^{l+|m|}}{\partial(\cos \theta)^{l+|m|}} (\cos^2 \theta - 1)^l.$$

Классическим аналогом задачи о пространственном ротаторе является задача о движении материальной точки по поверхности сферы радиуса R . В этой системе выполняются законы сохранения энергии и момента импульса. В квантовомеханической задаче о пространственном ротаторе тоже должны выполняться законы сохранения энергии и момента импульса.

Найдем выражение для оператора момента импульса. Мы имеем выражение для оператора Z -компоненты момента импульса $\hat{L}_Z = (\hbar/i) \partial/\partial\varphi$. Точно также, как

мы нашли выражение для \hat{L}_Z , можно получить выражения для других компонент оператора момента импульса:

$$\hat{L}_X = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (7.24)$$

$$\hat{L}_Y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (7.25)$$

Используя (7.18), (7.24), и (7.25), найдем выражение для оператора квадрата момента импульса:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_X^2 + \hat{L}_Y^2 + \hat{L}_Z^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta, \varphi}. \quad (7.26)$$

где

$$\Delta_{\theta, \varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (7.27)$$

Вспоминая выражение для гамильтониана в задаче о пространственном ротаторе, замечаем, что гамильтониан пространственного ротатора может быть выражен как:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0 R^2} \Delta_{\theta, \varphi} = \frac{\hat{L}^2}{2m_0 R^2}. \quad (7.28)$$

В классической механике для вращательного движения материальной точки энергия движущейся точки равна квадрату момента импульса, деленному на удвоенный момент инерции частицы. В квантовой механике мы имеем такое же соотношение, только энергия (гамильтониан) и квадрат момента импульса являются операторами. Наблюдаемое от гамильтониана \hat{H} , (квантовомеханическое среднее,) мы, согласно (7.28), можем найти, вычислив наблюдаемое \hat{L}^2 . Последнее мы в состоянии найти, не решая уравнения Шредингера. В самом деле

$$\langle \hat{L}^2 \rangle = \langle \hat{L}_X^2 \rangle + \langle \hat{L}_Y^2 \rangle + \langle \hat{L}_Z^2 \rangle = 3 \langle \hat{L}_Z^2 \rangle.$$

Здесь мы воспользовались равноправием пространственных направлений и заменили наблюдаемые по всем направлениям на известную нам наблюдаемую от $\langle \hat{L}_Z^2 \rangle = \hbar^2 m^2$.

Вычисление $\langle \hat{L}_Z^2 \rangle$ производится элементарно:

$$\langle \hat{L}_Z^2 \rangle = \hbar^2 \frac{\sum_{-l}^{+l} m^2}{2l+1} = 2\hbar^2 \frac{\sum_1^l m^2}{2l+1} =$$

$$= \frac{2\hbar^2}{2l+1} \cdot \frac{1}{3} \left[\sum_1^l m^3 - \sum_1^l (m-1)^3 + \sum_1^l 3m - \sum_1^l 1 \right].$$

При вычислении суммы использовано равенство

$$3m^2 = m^3 - (m-1)^3 + 3m - 1.$$

Легко получить, что первые две суммы дают в результате

$$\sum_1^l m^3 - \sum_1^l (m-1)^3 = l^3.$$

Таким образом, получаем $\langle \hat{L}_Z^2 \rangle = \frac{2\hbar^2}{3(2l+1)} l(l+1/2)(l+1)$. Наконец, для $\langle \hat{L}^2 \rangle$ имеем:

$$\langle \hat{L}^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1). \quad (7.29)$$

Для пространственного ротатора, на основании (7.28) для спектра энергии получаем:

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 R^2}, \quad (7.30)$$

где $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, что совпадает с (7.22). Волновая функция $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ была дана без вывода формулой (7.23).

Так же как и для плоского ротатора в классической физике кинетическая энергия равна модулю квадрата момента импульса, деленному на удвоенный момент инерции. В квантовой механике момент импульса квантуется. Уровни энергии (7.30), зависящие только от орбитального квантового числа l , вырождены, степень вырождения равна $g(l) = 2l + 1$. Это означает, что одному значению энергии соответствуют $2l + 1$ волновая функция.

Как в квантовой механике выполняется закон сохранения момента импульса? В классической физике закон сохранения момента импульса означает, что вектор \vec{L} сохраняет свою величину и направление в пространстве. Вектор \vec{L} перпендикулярен плоскости, в которой располагается орбита классической частицы.

В квантовой физике дело обстоит несколько иначе. Вместо трех сохраняющихся компонент вектора \vec{L} , мы имеем две сохраняющихся величины: $\langle \hat{L}^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1)$ и $\langle \hat{L}_Z \rangle = \hbar m$, причем m пробегает $2l+1$ значений поскольку $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. При этом, $\langle L_x \rangle$ и $\langle L_y \rangle$ не определены за исключением случая $l = 0$, когда $\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = \langle L_z \rangle = 0$, и для них существует соотношение неопределенности,

аналогичное соотношению Гейзенберга. Следовательно, в квантовой механике направление вектора момента импульса не известно, известен лишь модуль вектора момента импульса $\sqrt{\langle \hat{L}^2 \rangle} = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ и Z – компонента вектора момента импульса $\langle \hat{L}_Z \rangle = \hbar m$, которая может меняться. В квантовой механике вектор момента импульса будет прецессировать вокруг оси OZ, сохраняя проекцию вектора момента импульса вдоль оси OZ. Вектор момента импульса будет прецессировать по одному из конусов, определяемым величиной проекции вектора на ось OZ. Эта ситуация с моментом импульса называется *пространственным квантованием*. Эта ситуация проиллюстрирована на рис. 7.3.

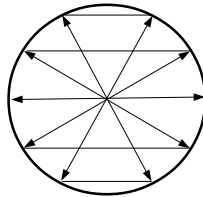


Рис. 7.3. Прецессия момента импульса вокруг оси Z

Стрелками изображены векторы момента импульса, прецессирующие вокруг оси OZ. Величина проекции вектора момента импульса на ось Z при этом сохраняется постоянной. Данный рисунок соответствует значению орбитального квантового числа $l = 2$.

7.4. Туннельный эффект

Пусть потенциальная функция является потенциальной горой, $U = U(x)$ (рис. 7.4), на которую слева налетает поток монохроматических частиц ($E = const$). В случае, если энергия частиц меньше высоты потенциального барьера, то это будет задача с двумя точками остановки классической траектории x_1 и x_2 , в которых $U(x) = E$. Классическая частица может существовать либо в области $-\infty < x \leq x_1$, либо в области $x_2 \leq x < +\infty$. Область же $x_1 \leq x \leq x_2$ для классической частицы запрещена. Квантовая частица (поток электронов) налетает на потенциальный барьер, частично отражается от него, частично «просачивается» через барьер и некоторая часть потока частиц выходит в область справа от барьера.

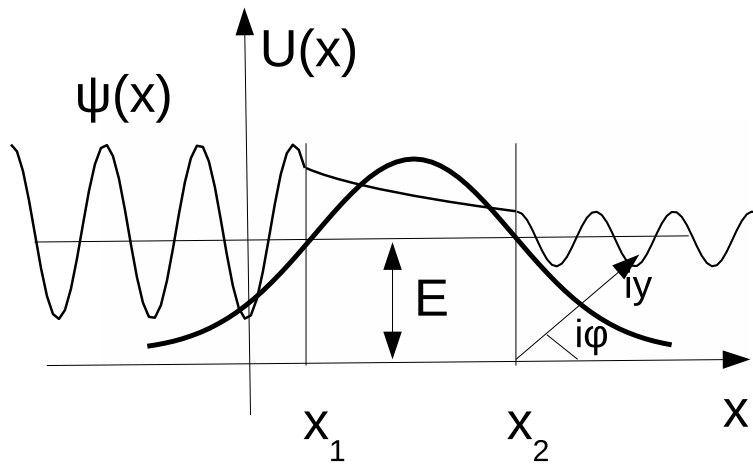


Рис. 7.4. Прохождение частицы через потенциальный барьер

На рисунке отмечены две точки остановки, разделяющие область, в которой не может находиться классическая частица. Горизонтальная прямая показывает энергию частицы.

В области $x > x_2$ волновая функция имеет вид дебройлевской волны, распространяющейся в сторону положительных x . Выберем ее в виде:

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \exp \left\{ i \left(\int_{x_2}^x k(x) dx + \frac{\pi}{4} \right) \right\}. \quad (7.31)$$

Восстановить ход волновой функции в классически запрещенной области можно с помощью метода Цвана, выходя в комплексную плоскость.

В окрестности точки $x = x_2$, $k^2(x)$ можно приближенно записать:

$$k^2(x) \approx \frac{3m_0}{\hbar^2} \left(e - U(x_2) - \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{x_2} \cdot (x - x_2) \right) = \alpha(x - x_2), \quad (7.32)$$

где $\alpha = \left(-\frac{\partial U(x)}{\partial x} \right)_{x=x_2} \cdot \frac{2m_0}{\hbar^2} > 0$. Тогда интеграл, стоящий в показателе экспоненты (7.31) будет равен:

$$J = \int_{x_2}^x k(x) dx = \alpha^{1/2} \int_{x_2}^x (x - x_2)^{1/2} dx = \frac{2}{3} \alpha^{1/2} (x - x_2)^{3/2}.$$

Если перейти в классически запрещенную область по окружности радиуса ρ , то $x - x_2 = z - x_2 = \rho e^{i\varphi}$, где φ изменяется в пределах от $\varphi = 0$ до $\varphi = \pi$. В классически запрещенной области ($x_1 \leq x \leq x_2$) интеграл J обратится в

$$J = \frac{2}{3} \alpha^{1/2} (x - x_2)^{3/2} =$$

$$\frac{2}{3}\alpha^{1/2}\rho^{3/2}\left(\cos\frac{3\varphi}{2}+i\sin\frac{3\varphi}{2}\right)\rightarrow\frac{2}{3}\alpha^{1/2}(-i)=-i\int_x^{x_2}|k(x)|dx.$$

Предэкспоненциальный множитель $(k(x))^{1/2}$ преобразуется при этом в

$$(k(x))^{-1/2}=\alpha^{-1/4}(x-x_2)^{-1/4}=\alpha^{-1/4}\rho^{-1/4}e^{-i\frac{\varphi}{4}}\rightarrow(\sqrt{|k(x)|})^{-1}e^{-i\frac{\pi}{4}}.$$

Таким образом, в классически запрещенной области волновая функция имеет вид:

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \frac{C}{\sqrt{|k(x)|}} \exp\left\{\int_x^{x_2}|k(x)|dx\right\} = \\ &= \frac{C}{\sqrt{|k(x)|}} \exp\left\{\int_{x_1}^{x_2}|k(x)|dx - \int_{x_1}^x|k(x)|dx\right\}.\end{aligned}\quad (7.33)$$

Далее, по формулам связи, получаем вид функции в области $-\infty < x \leq x_1$:

$$\psi(x) = \frac{2C}{\sqrt{k(x)}} \exp\left\{\int_{x_1}^{x_2}|k(x)|dx\right\} \cos\left\{\int_x^{x_1}k(x)dx - \frac{\pi}{4}\right\}.$$

Представив $\cos\left\{\int_x^{x_1}k(x)dx - \frac{\pi}{4}\right\}$ в виде двух экспонент с мнимыми показателями, имеем волновую функцию как сумму падающей и отраженной волн:

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \exp\left\{\int_{x_1}^{x_2}|k(x)|dx\right\} \exp\left\{-i\left(\int_x^{x_1}k(x)dx - \frac{\pi}{4}\right)\right\} + \\ &+ \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \exp\left\{\int_{x_1}^{x_2}|k(x)|dx\right\} \exp\left\{i\left(\int_x^{x_1}k(x)dx - \frac{\pi}{4}\right)\right\}.\end{aligned}$$

Решение задачи имеет вид:

$$\psi_{\text{пад}}(E) = \frac{\exp\left\{\int_{x_1}^{x_2}|k(x)|dx\right\}}{\sqrt{|k(x)|}} \exp\left\{-i\left(\int_x^{x_1}k(x)dx - \frac{\pi}{4}\right)\right\}, \quad (7.34)$$

$$\psi_{\text{отр}}(G) = \frac{C \exp\left\{\int_{x_1}^{x_2}|k(x)|dx\right\}}{\sqrt{k(x)}} \exp\left\{i\left(\int_x^{x_1}k(x)dx - \frac{\pi}{4}\right)\right\}, \quad (7.35)$$

$$\psi_{\text{просочившаяся}}(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \exp\left\{i\left(\int_{x_2}^xk(x)dx + \frac{\pi}{4}\right)\right\}. \quad (7.36)$$

Коэффициент прозрачности потенциального барьера находится как отношение плотности потока прошедших частиц к плотности потока падающих частиц:

$$D = \frac{v_{\text{прошедш}}(E)|\psi_{\text{прошедш}}(E)|^2}{v_{\text{пад}}(E)|\psi_{\text{пад}}(E)|^2} = \frac{k_{\text{прош}}(E)|\psi_{\text{прош}}(E)|^2}{k_{\text{пад}}(E)|\psi_{\text{пад}}(E)|^2},$$

и, следовательно, равен:

$$D = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m_0(U(x)-E)}dx\right\}. \quad (7.37)$$

Эта формула имеет важное значение и применяется во многих разделах физики. В нашем приближенном рассмотрении коэффициент отражения $R = \frac{|\psi_{\text{отр}}(E)|^2}{|\psi_{\text{пад}}(x)|^2} \approx 1$, однако, пользуясь законом сохранения числа частиц, заключаем, что более правильным будет считать коэффициент отражения равным

$$R = 1 - D. \quad (7.38)$$

8. ЗАДАЧА ДВУХ ТЕЛ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Как известно, в классической физике задача двух тел сводится к задаче о равномерном и прямолинейном движении центра масс системы и к задаче о движении приведенной массы вокруг силового центра. Рассмотрим, как обстоит дело в квантовой механике. В качестве системы из двух тел возьмем атом водорода, который состоит из ядра (протона), имеющего массу M и электрона, масса которого m_0 (рис. 8.1).

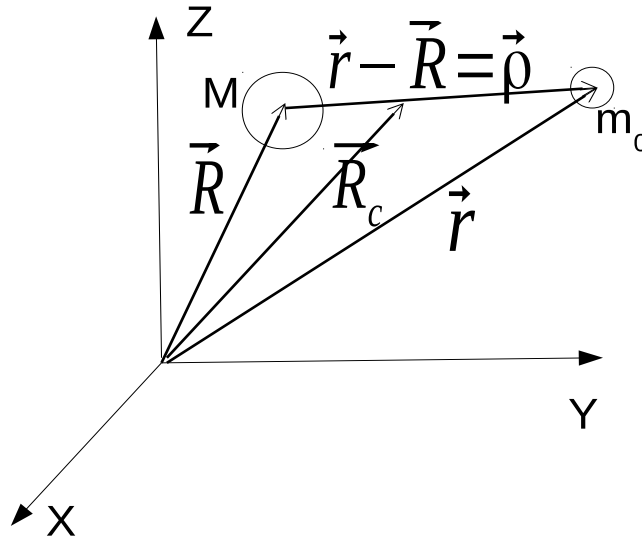


Рис. 8.1. Задача двух тел

Пусть координата ядра будет \vec{R} , координата электрона \vec{r} . Волновая функция для нашей системы будет зависеть и от координат протона и от координат электрона: $\Psi = \Psi(\vec{R}, \vec{r})$. Уравнение Шредингера для атома водорода имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\vec{R}}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) - \frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_{\vec{r}}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) + U(|\vec{R} - \vec{r}|)\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}). \quad (8.1)$$

Перейдем от радиус-векторов ядра \vec{R} и электрона \vec{r} к новым переменным. Таковыми будут радиус – вектор центра масс

$$\vec{R}_c = \frac{M\vec{R} + m_0\vec{r}}{M + m_0} \quad (8.2)$$

Радиус-вектор расстояния электрона от протона записывается в следующем виде:

$$\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{R}. \quad (8.3)$$

С помощью (8.2) и (8.3) выразим производные ∇_R и ∇_r через ∇_{R_C} и ∇_ρ :

$$\nabla_R = \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \frac{\partial \vec{R}_C}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{R}} = \frac{M}{M + m_0} \nabla_{R_C} - \nabla_\rho, \quad (8.4)$$

$$\nabla_r = \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \frac{\partial \vec{R}_C}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial}{\partial \vec{\rho}} \frac{\partial \vec{\rho}}{\partial \vec{r}} = \frac{m_0}{M + m_0} \nabla_{R_C} + \nabla_\rho. \quad (8.5)$$

С помощью (8.4) и (8.5) переходим от операторов Лапласа Δ_R и Δ_r к операторам Лапласа по переменным \vec{R}_C и $\vec{\rho}$:

$$\Delta_R = \frac{M^2}{(M + m_0)^2} \Delta_{R_C} - 2 \frac{M}{M + m_0} \nabla_{R_C} \nabla_\rho + \Delta_\rho, \quad (8.6)$$

$$\Delta_r = \frac{m_0^2}{(M + m_0)^2} \Delta_{R_C} + 2 \frac{m_0}{M + m_0} \nabla_{R_C} \nabla_\rho + \Delta_\rho. \quad (8.7)$$

Подставив полученные выражения в уравнение Шредингера (8.1), имеем:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2(M + m_0)} \Delta_{R_C} - \frac{\hbar^2(M + m_0)}{Mm_0} \Delta_\rho + U(\rho) \right) \Psi(\vec{R}_C, \vec{\rho}) = E \Psi(\vec{R}_C, \vec{\rho}). \quad (8.8)$$

Воспользуемся методом разделения переменных, согласно которому в случае, если гамильтониан аддитивен, решение нужно искать в виде произведения функций, зависящих каждая только от своих временных. Уравнение (8.8) будем решать, считая, что

$$\Psi(\vec{R}_C, \vec{\rho}) = \Psi(\vec{R}_C) \cdot \psi(\vec{\rho}). \quad (8.9)$$

Подставив произведение (8.9) в (8.8) и поделив на произведение функций (8.9), получаем:

$$-\frac{1}{\Psi(\vec{R}_C)} \frac{\hbar^2}{2(M + m_0)} \Delta_{R_C} \Psi(\vec{R}_C) - \frac{1}{\psi(\vec{\rho})} \frac{\hbar^2(M + m_0)}{Mm_0} \Delta_\rho \psi(\vec{\rho}) + U(\rho) = E. \quad (8.10)$$

Первое слагаемое в (8.10) является функцией только \vec{R}_C , остальные слагаемые в (8.10) есть функция только переменной $\vec{\rho}$, и все это равно константе E . Отсюда следует, что первое слагаемое должно быть равно какой-то константе E_1 , другие слагаемые в левой части, должны равняться константе E_2 :

$$-\frac{\hbar^2}{2(M + m_0)} \Delta_{R_C} \Psi(\vec{R}_C) = E_1 \Psi(\vec{R}_C). \quad (8.11)$$

$$-\frac{\hbar^2(M+m_0)}{2Mm_0}\Delta\psi(\vec{\rho})+U(\rho)\psi(\vec{\rho})=E_2\psi(\vec{\rho}), \quad (8.12)$$

причем $E = E_1 + E_2$. Уравнение (8.11) описывает прямолинейное равномерное движение центра масс атома водорода, так как его решением является дебройлевская плоская волна:

$$\Psi(\vec{R}_C) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{P}_C\vec{R}_C\right),$$

где \vec{P}_C – суммарный импульс ядра и электрона, связанный с энергией E_1 соотношением:

$$E_1 = \frac{P_C^2}{2(M+m_0)}.$$

Уравнение (8.12) описывает движение точки с массой, равной приведенной массе $\mu = \frac{Mm_0}{M+m_0}$ в поле с потенциальной энергией $U(\rho)$.

Поскольку задача о движении центра масс решена, перейдем теперь в систему координат, центр которой находится в центре масс нашей системы. Тогда $E_1 = 0$ и энергия $E_2 = E$. Заменяем переменную $\vec{\rho}$ на более привычную \vec{r} . При этом уравнение (8.12) приобретет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi(\vec{r})+U(r)\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}). \quad (8.13)$$

Это уравнение фактически содержит всю информацию об атоме водорода. При этом

$$U(r) = -\frac{e^2}{r}. \quad (8.14)$$

9. ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ

Водородоподобным атомом мы будем считать атом водорода, либо ион, состоящий из ядра атома и одного электрона. Это будет ряд: нейтральный H и ионы: He^+ , Li^{++} , Be^{+++} , ... Все эти ионы могут быть описаны решениями уравнения Шредингера (8.13), в котором потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром $U(r)$ равна

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

Нам предстоит решить уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\Psi(r, \theta, \varphi) - \frac{Ze^2}{r}\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi). \quad (9.1)$$

Воспользовавшись сферической симметрией потенциальной энергии, ищем решение в виде:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (9.2)$$

где $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ – известная нам шаровая функция, являющаяся решением задачи о пространственном ротаторе. Шаровая функция $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ есть собственная функция оператора $-\hbar^2\Delta_{\theta,\varphi}$:

$$-\hbar^2\Delta_{\theta,\varphi}Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \hbar^2l(l+1)Y_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (9.3)$$

Подставив (9.2) в (9.1), и воспользовавшись свойством шаровой функции (9.3), после сокращения на $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right) + \frac{\hbar^2l(l+1)}{2\mu r^2}R(r) - \frac{Ze^2}{r}R(r) = ER(r). \quad (9.4)$$

Каноническая форма уравнения (9.4) имеет вид:

$$R''(r) + \frac{2}{r}R'(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2l(l+1)}{2\mu r^2}\right)R(r) = 0. \quad (9.5)$$

Уравнение (9.5) описывает движение частицы в потенциальном поле

$$U^{eff}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2l(l+1)}{2\mu r^2}. \quad (9.6)$$

Классическое движение будет финитным лишь при отрицательных значениях энергии $E = -|E|$. Именно при отрицательных значениях энергии системы, электрон будет составлять с ядром атома связанную систему. В этом случае траектория частицы будет находиться в области пространства между сферами с радиусами r_1 и r_2 (рис. 9.1), которые будут корнями уравнения

$$-|E| + \frac{Ze}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} = 0. \quad (9.7)$$

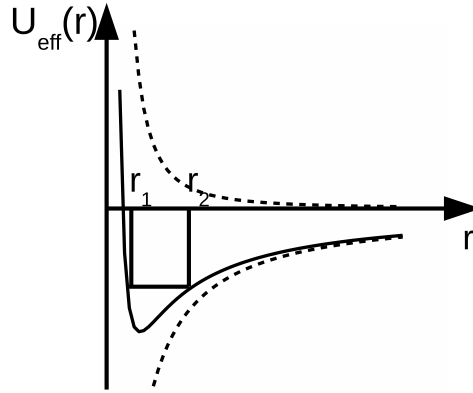


Рис. 9.1. Вид потенциальной энергии для водородоподобного атома

Чтобы привести уравнение (9.5) к виду, к которому можно было бы применить метод ВКБ, необходимо произвести замену (подстановка Лангера):

$$R(r) = e^{-x/2} w(x), \quad r = a_0 e^x. \quad (9.8)$$

Таким путем мы сводим задачу на полуоси, $0 \leq z < \infty$, к уже известной нам задаче на всей вещественной оси $-\infty < x < \infty$. Такая замена приведет к тому, что уравнения (9.5) преобразуется к виду:

$$w''(x) + a_0^2 \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[-|E|e^{2x} + \frac{Ze^2}{a_0} e^x - \frac{\hbar^2 l(l+1/2)^2}{2\mu a_0^2} \right] w(x) = 0. \quad (9.9)$$

В соответствии с методом ВКБ, стоящий перед $w(x)$ множитель, равен

$$k^2(x) = a_0^2 \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[-|E|e^{2x} + \frac{Ze^2}{a_0} e^x - \frac{\hbar^2 (l+1/2)^2}{2\mu a_0^2} \right]. \quad (9.10)$$

Интеграл квантования имеет вид

$$\int_{x_1}^{x_2} k(x) dx = (n_r + 1/2)\pi, \quad (9.11)$$

где n_r – радиальное квантовое число. Интеграл (9.11) с учетом (9.10) легко вычисляется:

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} k(x)dx &= a_0 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} \left[-|E|e^{2x} + \frac{Ze^2}{a_0}e^x - \frac{\hbar^2(l+1/2)^2}{2\mu a_0^2} \right]} dx = \\ &= \frac{\mu Ze^2 \hbar}{\hbar^2 \sqrt{2\mu|E|}} \pi = (l+1/2)\pi. \end{aligned}$$

Для спектра энергий водородоподобного атома получаем:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (9.12)$$

где $n = n_r + l + 1$ – главное квантовое число. Формула (9.12) представляет собой не что иное, как бальмеровский терм для энергии водородоподобного атома. И в этом случае квазиклассический спектр (9.12), как можно показать, совпадает с точным.

10. ДИАГРАММА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ АТОМА ВОДОРОДА. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СЕРИИ

Рассмотрим теперь, как получаются спектральные серии на основании формулы для энергетического спектра атома водорода, полученной нами в п. 9:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a} \frac{1}{n^2}, \quad (10.1)$$

где $a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$. Если считать массу ядра бесконечно большой в сравнении с массой электрона m_0 , то можно вместо a ввести $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ – боровский радиус. Численное значение комбинации универсальных констант $\frac{e^2}{2a_0}$ дает значение 13,6 эВ. Таким образом, мы можем изобразить систему энергетических уровней атома водорода, описываемую формулой (10.1). На диаграмме уровней, представленной на рис. 10.1, стрелками изображены переходы, соответствующие различным найденным спектральным сериям в спектре водорода. Волновые числа $\nu^* = \lambda^{-1}$ даются формулами, являющимися следствием правила частот Бора и следствием формулы (10.1): серия Лаймана (в ультрафиолетовой части спектра)

$$\nu^* = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right), m = 2, 3, 4, \dots$$

серия Бальмера (в видимой части спектра)

$$\nu^* = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right), m = 3, 4, 5, \dots$$

серия Пашена (в инфракрасной части спектра):

$$\nu^* = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right), m = 4, 5, 6, \dots$$

серия Бреккета (в инфракрасной части спектра):

$$\nu^* = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2} \right), m = 5, 6, 7, \dots$$

серия Пфунда (в радиочастотной области)

$$\nu^* = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{m^2} \right), m = 6, 7, 8, \dots$$

здесь R – постоянная Ридберга $e^2/2a_0hc = 1,09737 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$.

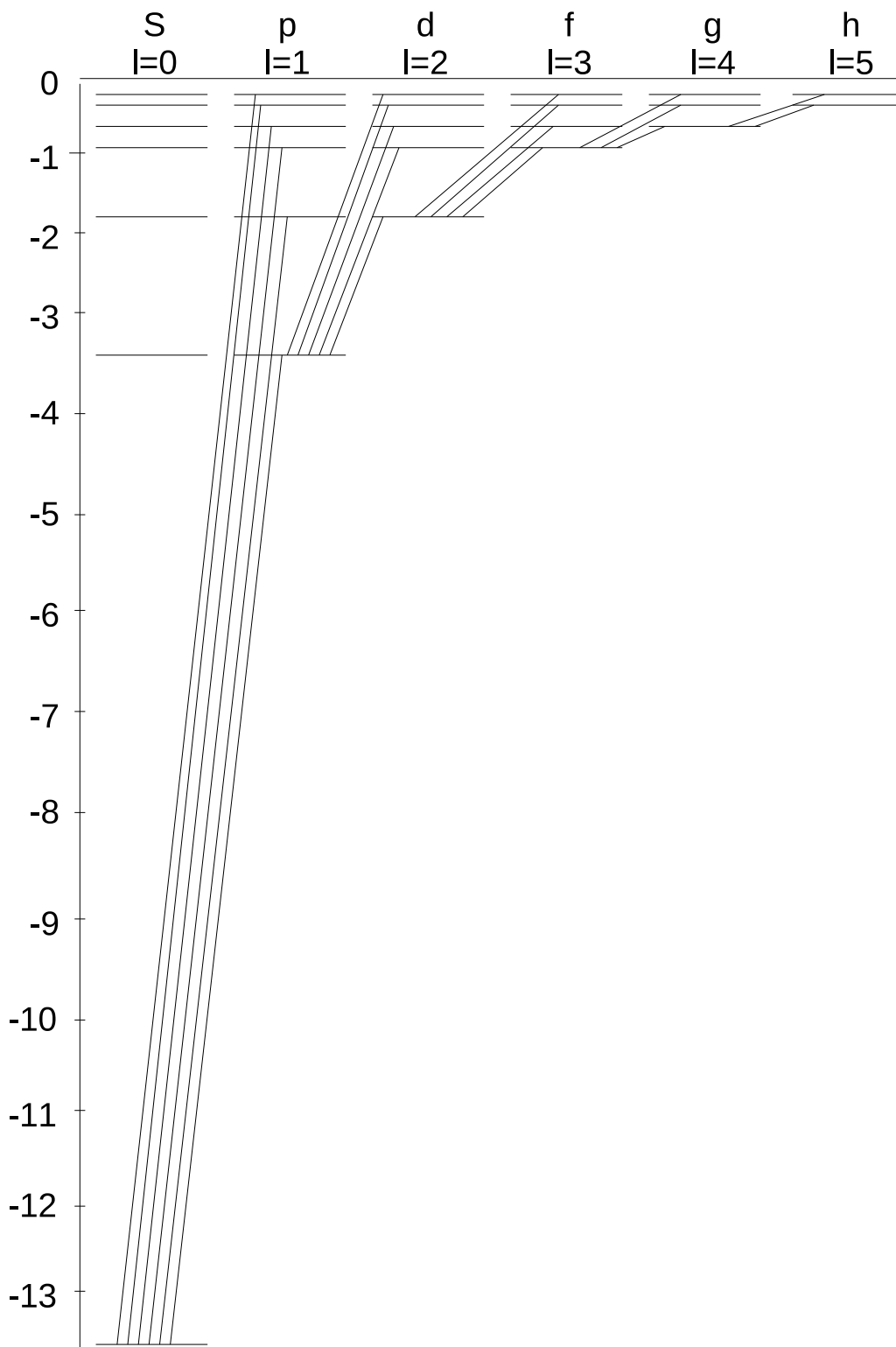


Рис. 10.1. Энергетическая диаграмма уровней атома водорода и спектральные серии (диаграмма Гротриана)

11. ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ ДИПОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Как известно из классической электродинамики, движущийся с ускорением $\vec{w} = \ddot{\vec{r}}$ электрический заряд ежесекундно излучает энергию E по закону:

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{2e^2}{3c^3} |\vec{w}^2|. \quad (11.1)$$

Будет ли излучать (поглощать) энергию заряженная квантовая частица (электрон)? Чтобы ответить на этот вопрос нужно выяснить, будет ли зависеть от времени наблюдаемая величина от координаты $\langle \vec{r} \rangle$. С этой целью рассмотрим сначала диагональный матричный элемент $\langle n, l, m | \vec{r} | n, l, m \rangle$. В стационарном состоянии волновые функции зависят от времени следующим образом

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} E t\right\}.$$

Для диагонального матричного элемента имеем:

$$\begin{aligned} \langle nlm | \vec{r} | nlm \rangle &= \int \psi_{nlm}^*(\vec{r}) \exp\left\{\frac{i}{\hbar} E_n t\right\} \vec{r} \psi_{nlm}(\vec{r}) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} E_n t\right\} d\vec{r} = \\ &= \int \psi_{nlm}^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_{nlm}(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned}$$

Из приведенного выражения видно, что диагональный матричный элемент координаты от времени не зависит. Следовательно, согласно (11.1), стационарные состояния не испускают и не поглощают энергии. Такое утверждение мы можем считать обоснованием постулата Н. Бора о стационарных «орбитах» (вернее сказать, с точки зрения квантовой механики – состояниях), которые не испускают и не поглощают энергии. Согласно квантовой механике, недиагональные матричные элементы $\langle n' l' m' | \vec{r} | n l m \rangle$ характеризуют квантовые переходы из состояния с квантовыми числами n, l, m в состояние с квантовыми числами n', l', m' . Посмотрим, как будут зависеть от времени недиагональные матричные элементы.

$$\langle n' l' m' | \vec{r} | n l m \rangle = \int \psi_{n' l' m'}^*(\vec{r}) \exp\left\{\frac{i}{\hbar} E_{n'} t\right\} \vec{r} \psi_{nlm}(\vec{r}) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} E_n t\right\} d\vec{r}.$$

В этом случае матричный элемент координаты будет зависеть от времени экспоненциально:

$$\langle n' l' m' | \vec{r} | n l m \rangle = \exp\left\{\frac{i}{\hbar} (E_{n'} - E_n) t\right\} \int \psi_{n' l' m'}^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_{nlm}(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Модуль квадрата матричного элемента ускорения $|\langle n'l'm'|\ddot{w}|nlm\rangle|^2$ будет содержать четвертую степень частоты $\omega_{n'n} = (E_{n'} - E_n)/\hbar$:

$$|\langle n'l'm'|\ddot{w}|nlm\rangle|^2 = \left| \frac{d^2}{dt^2} \langle n'l'm'|\vec{r}|nlm\rangle \right|^2 = |\langle n'l'm'|\vec{r}|nlm\rangle|^2 \frac{(E_{n'} - E_n)^4}{\hbar^4}.$$

Таким образом, испускание (поглощение) энергии будет происходить путем испускания (поглощения) фотонов с частотой $\omega_{n'n} = (E_{n'} - E_n)/\hbar$. Это утверждение можно считать обоснованием правила частот Н. Бора.

Оказывается, не всегда матричный элемент координаты будет отличен от нуля. Не всякие переходы между разными стационарными состояниями возможны. Существуют **правила отбора** возможных переходов, к рассмотрению которых мы и приступим. В сферической системе координат, которой мы пользуемся, вместо матричных элементов $\langle n'l'm'|E|nlm\rangle$ и $\langle n'l'm'|y|nlm\rangle$ удобнее вычислять матричные элементы $\langle n'l'm'|x \pm iy|nlm\rangle$ и $\langle n'l'm'|z|nlm\rangle$. Вспоминая, что $x \pm iy = r \sin \theta e^{\pm i\varphi}$, имеем:

$$\begin{aligned} \langle n'l'm'|x \pm iy|nlm\rangle &= \int_0^\infty R_{n'l'}(r)rR_{nl}(r)r^2 dr \int_0^\pi T_{l'm'}(\theta) \sin \theta \cdot \\ &T_{lm}(\theta) \sin \theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im'\varphi} e^{\pm i\varphi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{lm\varphi} d\varphi. \end{aligned}$$

Последний сомножитель представляет собой

$$\int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} \exp \{i(-m' + m \pm 1)\varphi\} d\varphi = \delta_{m', m \pm 1},$$

где $\delta_{m', m \pm 1}$ – символ Кронекера, который равен единице, если $m' = m \pm 1$ и нулю в остальных случаях. Интеграл по углу θ тоже отличен от нуля лишь при условии $l' = l \pm 1$. Интеграл по переменной r отличен от нуля при любых n' и n . Необходимо рассмотреть еще матричный элемент $\langle n'l'm'|z|nlm\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle n'l'm'|r \cos \theta|nlm\rangle &= \int_0^\infty R_{n'l'}(r)rR_{nl}(r)r^2 dr \int_0^\pi T_{l'm'}(\theta) \cos \theta \cdot \\ &\cdot T_{lm}(\theta) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} e^{i(-m'+m)\varphi} d\varphi. \end{aligned}$$

Интеграл по углу φ равен символу Кронекера:

$$\int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} \exp \{i(-m' + m)\varphi\} d\varphi = \delta_{m'm}.$$

Здесь мы имеем еще одно правило отбора $m' = m$. Точно также, как и для матричного элемента $\langle n' l' m' | x \pm iy | n l m \rangle$, интеграл по углу θ отличен от нуля лишь при условии $l' = l \pm 1$, интеграл же по r всегда отличен от нуля. В качестве итога мы имеем набор правил отбора:

$$\Delta m = m' - m = 0, \pm 1, \quad \Delta l = l' - l = \pm 1, \quad \Delta n = n' - n - \text{любое.} \quad (11.2)$$

Уместно отметить, что правила отбора (11.2), являются, по сути дела, следствием закона сохранения момента импульса. Испускаемый (поглощаемый) фотон имеет момент импульса, равный $1 \cdot \hbar$. Следовательно, момент импульса системы изменяется на эту величину. Поэтому орбитальное квантовое число l изменяется на единицу.

12. МОДЕЛЬ ВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОНА. СПЕКТРЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кроме ряда водородоподобного атома (ионов), одноэлектронный подход может быть использован для расчета спектра щелочных атомов (литий, натрий, калий, рубидий и цезий). Дело в том, что электронная оболочка этих атомов состоит из оболочки атома предшествующего электронного газа плюс один электрон сверх этой оболочки. Пространственно этот «излишний» электрон удален от ядра на значительно большее расстояние, чем электроны, составляющие оболочку инертного газа. Поэтому имеет смысл рассматривать ядро и группу электронов, образующих оболочку инертного газа, как остов атома, создающий сферически симметричную плотность электрического заряда, а излишний валентный электрон, как электрон, движущийся в таком сферически симметричном электрическом поле. Такое приближение носит название модели валентного электрона. При такой постановке задачи потенциал поля, действующего на электрон, будет сферически симметричным, но уже не кулоновским. Ввиду большой степени сферической симметрии оболочки инертного газа, отклонение от кулоновского характера поля, действующего на валентный электрон, можно считать малым и представить поле в виде разложения.

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} - C_1 \frac{e^2}{r^2} - C_2 \frac{e^2}{r^3} - \dots$$

В этом разложении первое слагаемое представляет собой чисто кулоновское поле (монопольный член), действующее на валентный электрон, второе – дипольный потенциал, третий – квадрупольный потенциал и т.д. Для наших целей можно ограничиться первыми двумя слагаемыми, т.е. считать

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} - C_1 \frac{e^2}{r^2}, \quad (12.1)$$

здесь константа C_1 имеет размерность координаты. Подставим потенциальную энергию (12.1) в уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + \left(-\frac{e^2}{r} - C_1 \frac{e^2}{r^2}\right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (12.2)$$

Вспоминая, что при разделении переменных (9.2)

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\Theta\Phi}, \quad (12.3)$$

а также имея в виду, что угловая часть волновой функции здесь будет совершенно такой же, как и в случае атома водорода, имеем:

$$\Delta R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta\varphi) = \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl}(r) \right\} Y_{lm}(\theta\varphi). \quad (12.4)$$

Тогда для радиальной функции $R_{nl}(r)$ из (12.2) с учетом (12.4) получаем уравнение:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(-|E| + \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{C_1 e^2}{r^2} \right) R_{nl} = 0. \quad (12.5)$$

Объединяя в последнем уравнении слагаемые, содержащие r^{-2} , замечаем, что при нахождении спектра энергии можно воспользоваться решением уравнения энергии для атома водорода, в котором вместо $l(l+1)$ нужно подставить комбинацию слагаемых

$$l^*(l^* + 1) = l(l+1) - \frac{2m_0 C_1 e^2}{\hbar^2}. \quad (12.6)$$

Считая последнее слагаемое малым, найдем:

$$l^* = \sqrt{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{2m_0 C_1 e^2}{\hbar^2}} - \frac{1}{2} \approx l - \frac{C_1 m_0 e^2}{\hbar^2 \left(l + \frac{1}{2} \right)} = l + \Delta, \quad (12.7)$$

где $\Delta = -C_1 m_0 e^2 / (\hbar^2 (l + 1/2))$. Тогда для спектра энергии получим выражение

$$E_{n,l} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a} \frac{1}{n^{*2}} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a} \frac{1}{(n + \Delta)^2}, \quad (12.8)$$

где $n^* = n_r + l^* + 1 = n_r + l + 1 + \Delta = n + \Delta$. Дробная отрицательная поправка Δ носит название квантового дефекта. Полученные результаты неплохо согласуются с экспериментальными спектроскопическими данными для щелочных металлов. Действительно, в спектре щелочных элементов, наблюдаются спектральные серии, подчиняющиеся формуле (12.8). Рассмотрим диаграмму энергетических уровней атома лития, сопоставив ее с диаграммой атома водорода. Как видно из рис. 12.1, уровни энергии для лития будут, из-за дробной отрицательной поправки Δ к главному квантовому числу, ниже соответствующих водородных уровней. Это понижение уровней лития будет тем больше, чем меньше l . Тогда для s состояний лития ($l = 0$) понижение будет максимальным. Для p -состояний ($l = 1$) меньше и т.д. В соответствии с приведенной диаграммой энергетических уровней лития в спектре лития можно выделить следующие серии (см. рис. 12.1):

1. Главная серия – переходы $mp \rightarrow 2s$ $m = 2, 3, 4$.

2. Вторая побочная или резкая $ms \rightarrow 2p \ m = 3, 4, 5$.
3. Первая побочная или диффузная $md \rightarrow 2p \ m = 3, 4, 5$.
4. Фундаментальная $mf \rightarrow 3d \ m = 4, 5, 6$.

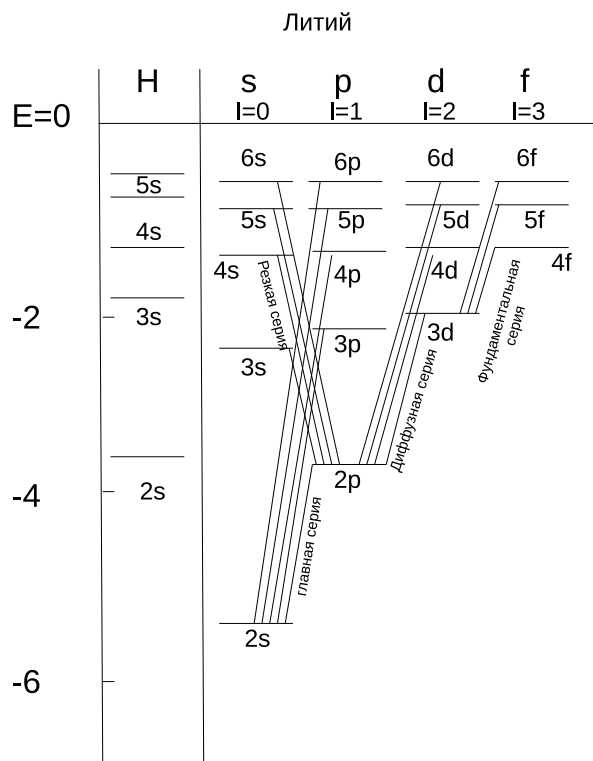


Рис. 12.1. Энергетическая диаграмма уровней атома лития и спектральные серии. Для сравнения даны энергетические уровни атома водорода (H)

Подобные серии могут быть выделены в остальных щелочных металлов. Волновые числа этих серий хорошо объясняются как разницы термов (12.8), в которые квантовые дефекты в пределах одной серии остаются постоянными. Здесь уместно остановиться на спектроскопических обозначениях термов атомов. Термы атомов определяются набором квантовых чисел. В частности, состояние электрона определяется главным квантовым числом n и орбитальным квантовым числом l . Соответствующий данным квантовым числам терм спектроскописты обозначают так: nl . Число в строке означает главное квантовое число, а буква, следующая за этим числом, дает значение орбитального квантового числа l по правилу:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

буква s p d f g h, \dots

и далее в алфавитном порядке. Историческое происхождение буквенных символов таково. Первые четыре символа происходят от названий серий атомов щелочных металлов: s от слова *sharp* (резкий, острый), p от слова *principal* (главный), d от слова *diffuse* (диффузный), f от слова *fundamental* (фундаментальный). Если посмотреть на диаграмму уровней и на соответствующие переходы, то ясно происхождение этих символов. Резкая серия образуется за счет переходов с уровней s , главная серия за счет переходов с уровней p , диффузная за счет переходов с уровней d , фундаментальная за счет переходов с уровней f , для значений l , больших чем 3, используются латинские буквы в алфавитном порядке с пропуском уже использованных.

13. ТОКИ В АТОМАХ. МАГНЕТОН БОРА. ГИПОТЕЗА СПИНА ЭЛЕКТРОНА

В соответствии с выражением плотности электрического тока (3.10), если волновая функция электрона в атоме записывается комплексной функцией, то в атоме текут замкнутые электрические токи. Действительная волновая функция электрона соответствует бестоковому состоянию. Замкнутые электрические токи в атомах создают магнитный момент (по теореме о магнитном моменте замкнутого тока). Вычислим этот магнитный момент. Выражение для оператора градиента в сферической системе координат имеет вид:

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{\partial}{r \partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (13.1)$$

Так как решение задачи об электроне в сферически симметричном потенциальном поле может быть записано как:

$$\psi(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (13.2)$$

где R_{nl} – действительная радиальная функция, а $Y_{lm}(\theta, \varphi) = T_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$, причем T_{lm} тоже действительная функция, а $\Phi_m(\varphi)$ есть:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (13.3)$$

то единственная отличная от нуля компонента плотности тока будет j_φ . В соответствии с (3.10) имеем:

$$j_\varphi = \frac{e\hbar}{2m_0} m \frac{1}{r \sin \theta} 2|\psi(\vec{r})|^2. \quad (13.4)$$

Направлен же вектор \vec{j} по касательной к параллели на сфере. Если мы теперь образуем элементарную трубку тока (рис. 13.1), образованную пересечением сфер $r = const$, $r + dr = const'$ с конусами $\theta = const$ и $\theta + d\theta = const''$, то поперечное сечение этой элементарной трубки тока будет равно $ds = r dr d\theta$. Элементарный ток di будет равен

$$di = j_\varphi dS = \frac{e\hbar}{m_0} m \frac{1}{r \sin \theta} |\psi(r)|^2 r dr d\theta. \quad (13.5)$$

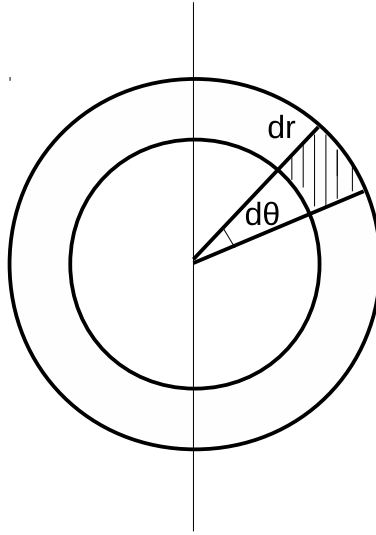


Рис. 13.1. Трубка тока. Заштрихованная часть представляет собой поперечное сечение трубки тока

Этот ток будет охватывать окружность радиуса $R = r \sin \theta$, следовательно по теореме о магнитном витке с током, образованный этим элементарным током элементарный магнитный момент $d\mu_z$ будет равен:

$$d\mu_z = \frac{1}{c} \pi r^2 \sin^2 \theta di = \frac{e\hbar}{2m_0c} |\psi(r)|^2 2\pi r^2 dr \sin \theta d\theta \cdot m. \quad (13.6)$$

Тогда полный магнитный момент получится в результате интегрирования последнего равенства по всем r и θ ;

$$\mu_z = \frac{e\hbar}{2m_0c} \cdot m \int_0^\infty \int_0^\pi |\psi(r)|^2 2\pi r^2 dr \sin \theta d\theta. \quad (13.7)$$

Представив 2π как $2\pi = \int_0^{2\pi} d\varphi$, ввиду независимости $|\psi|^2$ от переменной φ имеем:

$$\mu_z = \frac{e\hbar}{2m_0c} m \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |\psi(r)|^2 = \frac{e\hbar}{2m_0c} m. \quad (13.8)$$

Здесь мы использовали равенство интеграла от модуля $|\psi|^2$ по всему объему единице (условие нормировки).

Таким образом, мы получили, что проекция магнитного момента на ось z , образованного орбитальным движением электрона, равна универсальной постоянной $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_0c} = 0,9274 \cdot 10^{-20}$ эрг/Гс (называемой магнетоном Бора и являющейся кван-

том магнитного момента электрона) помноженной на целое число m – магнитное квантовое число.

Рассмотренная ранее теория атома водорода, основанная на уравнении Шредингера, в основном правильно объясняет спектроскопические закономерности. Однако имеется одно обстоятельство, которое не нашло своего объяснения в уравнении Шредингера. Оказывается, что спектральные линии водорода и щелочных металлов – дублеты. В частности, головная линия серии Бальмера, отвечающая переходу с уровня $n = 3$ на уровень $n = 2$ является дублетом. Отсюда вытекает, что электрон, в основном, подчиняющийся уравнению Шредингера, является системой более сложной, чем объект с тремя степенями свободы. Американские физики голландского происхождения Уленбек и Гаудсмит предположили, что электрон обладает еще одной степенью свободы – спином (от английского to spin – вращаться). Спин – внутренний момент импульса электрона. Полагая, что спин \vec{S} во всех своих проявлениях аналогичен орбитальному моменту \vec{L} (его свойства были рассмотрены в п. 7.3, посвященном пространственному ротатору) мы можем считать, что $\vec{S} = \hbar \vec{s}$, где \vec{s} – безразмерный оператор спина, проекции которого на ось z , m_s имеют следующие значения: $m_s = -s, -s + 1, \dots, +s$, итого $2s + 1$ значение возможных проекций. Чтобы получить наблюдаемое экспериментально удвоение числа состояний, Уленбек и Гаудсмит предположили, что число возможных проекций оператора спина равно числу состояний дублетного уровня, т.е. $2s + 1 = 2$. Отсюда для величины квантового числа s получаем значение $s = 1/2$, следовательно, величина момента импульса электрона (собственно, в отличие от его орбитального момента импульса) равна

$$|\vec{S}|^2 = \hbar \sqrt{s(s + 1)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar, \quad (13.9)$$

а проекция оператора \vec{S} на ось z , $\hbar m_s$ имеет всего два значения:

$$\hbar m_s = -\hbar/2, +\hbar/2 = \hbar \left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right). \quad (13.10)$$

Следовательно, состояние электрона в водородоподобном атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: n, l, m_l , и m_s , т.е. электрон обладает четырьмя степенями свободы. Три из них, которым соответствуют квантовые числа

n, l, m_l описываются уравнением Шредингера, а спиновая степень свободы в уравнении Шредингера отсутствует.

14. ДИРАКОВСКАЯ ТЕОРИЯ СПИНА ЭЛЕКТРОНА

Правильное уравнение, описывающее поведение электрона, как объекта, обладающего четырьмя степенями свободы, было предложено в 1928 году английским физиком Дираком. Дирак исходил из того, что уравнение Шредингера не является релятивистски инвариантным, так как в нем производная по времени $\partial/\partial t$ и по координатам ∇ входят не эквивалентным образом. Как известно из специальной теории относительности, пространственные координаты x, y, z и время t являются единым четырех-вектором, компоненты которого при переходе из одной инерциальной системы отчета в другую, движущуюся равномерно и прямолинейно, преобразуются по преобразованиям Лоренца. Следовательно, в релятивистском уравнении для электрона, операторы производных по координатам и по времени должны входить равноправным релятивистски инвариантным образом. Такие свойства уравнения Шредингера, как линейность, и тот факт, что производная $\partial/\partial t$ входит в уравнение Шредингера в первой степени Дирак считал необходимым сохранить. Для линейного уравнения справедлив принцип суперпозиции, а из того обстоятельства, что производная по времени входит в уравнение Шредингера в первой степени следует, что можно сохранить за величиной $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ смысл положительно определенной величины – плотности вероятности, как это следует из статистического смысла волновой функции.

Действительно, если волновая функция $\psi(\vec{r}, t)$ удовлетворяет уравнению:

$$-(\hbar/i)(\partial/\partial t)\psi(\vec{r}, t) = \hat{H}\psi(\vec{r}, t), \quad (14.1)$$

где \hat{H} – эрмитов оператор, то, записав для сопряженной ψ^* -функции уравнение

$$(\hbar/i)(\partial/\partial t)\psi^*(\vec{r}, t) = \hat{H}^*\psi^*(\vec{r}, t), \quad (14.2)$$

можем получить уравнение непрерывности. Для этого нужно помножить первое уравнение на $\psi^*(\vec{r}, t)$ и вычесть из него второе уравнение, помноженное на $\psi(\vec{r}, t)$. Это дает:

$$(\partial/\partial t)\psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = -(i/\hbar)(\psi^*\hat{H}\psi - \psi\hat{H}\psi^*). \quad (14.3)$$

Можно показать в каждом конкретном случае, что правую часть полученного соотношения можно представить в виде дивергенции некоторого вектора. Тогда мы имеем уравнение непрерывности для величины $w = |\psi(\vec{r}, t)|^2$, которую в таком

случае можно интерпретировать как плотность вероятности. В случае уравнения Шредингера это было показано в п. 3 (соотношение (3.9) и (3.8)). В случае уравнения Дирака, которое мы получим несколько позже, это уравнение непрерывности тоже можно получить.

Попытаемся установить вид уравнения Дирака для свободного электрона. Как известно, энергия свободного электрона в теории относительности имеет вид

$$E = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}. \quad (14.4)$$

Стандартный прием получения дифференциального уравнения для ψ – функции заключается, как известно, в том, что энергия и импульс E и \vec{p} заменяются операторами.

$$\hat{E} = -(\hbar/i)(\partial/\partial t) \quad \hat{\vec{p}} = (\hbar/i)\nabla. \quad (14.5)$$

Однако, если непосредственно применить этот прием к (14.4), то мы не получим дифференциальное уравнение первого порядка по производным $\partial/\partial t$ и ∇ . Чтобы придти к такому уравнению, Дирак предположил, что сумма квадратов величин, стоящая под знаком квадратного корня в (14.4), может быть представлена как полный квадрат:

$$c^2(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_0^2 c^2) = c^2(\vec{\alpha}\vec{p} + \alpha_4 m_0 c)^2. \quad (14.6)$$

Тогда из правой части (14.4) можно извлечь квадратный корень:

$$E = \pm c(\vec{\alpha}\vec{p} + \alpha_4 m_0 c). \quad (14.7)$$

Такое извлечение квадратного корня является невозможным, если ограничиваться рамками действительных или комплексных чисел, но становится возможным, если считать, что $\vec{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ и α_4 – матрицы. Посмотрим, каким требованиям должны удовлетворять матрицы $\vec{\alpha}$ и α_4 , чтобы из (14.7) вытекал закон сохранения дисперсии (14.4). Возведем (14.7) в квадрат:

$$\begin{aligned} E^2 = c^2 & (\alpha_x^2 p_x^2 + \alpha_y^2 p_y^2 + \alpha_z^2 p_z^2 + (\alpha_x \alpha_y + \alpha_y \alpha_x) p_x p_y + \\ & + (\alpha_y \alpha_z + \alpha_z \alpha_y) p_y p_z + (\alpha_z \alpha_x + \alpha_x \alpha_z) p_z p_x + \\ & \alpha_4^2 m_0^2 c^2 + (\vec{\alpha} \alpha_4 + \alpha_4 \vec{\alpha}) m_0 c \vec{p}). \end{aligned} \quad (14.8)$$

Потребуем теперь, чтобы $E^2 = c^2(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_0^2 c^2)$. Тогда для матриц $\vec{\alpha}$, α_4 получаем:

$$\begin{aligned}\alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \alpha_4^2 = 1, \\ \alpha_x \alpha_y + \alpha_y \alpha_x = \alpha_y \alpha_z + \alpha_z \alpha_y = \alpha_z \alpha_x + \alpha_x \alpha_z = 0, \\ \vec{\alpha} \alpha_4 + \alpha_4 \vec{\alpha} = 0.\end{aligned}\tag{14.9}$$

Таким условиям должны удовлетворять матрицы, введенные Дираком. Чтобы обеспечить эрмитовость гамильтониана \hat{H} и, следовательно, вещественность его собственных значений – энергии электрона, матрицы $\hat{\alpha}$ нужно считать эрмитовыми. В силу условия $\alpha_i^2 = 1$, все их собственные значения должны быть равны ± 1 .

Покажем, что число собственных значений $+1$, должно быть равно числу собственных значений -1 . Для этого воспользуемся известным свойством следа матрицы, равного сумме ее собственных значений:

$$tr(ABC) = tr(CAB) = tr(BCA).$$

В частности, в силу условий (14.8)

$$tr \alpha_y = tr(\alpha_x^2 \alpha_y) = tr(\alpha_x (\alpha_y \alpha_x)) = -tr(\alpha_x^2 \alpha_y) = -tr \alpha_y = 0.$$

Из этого следует, что размерность матриц α_i должна быть четной. Для матрицы 2×2 можно построить лишь три матрицы, удовлетворяющие условиям (14.8), и это – матрицы Паули (см. ниже). Поэтому минимальный выбор соответствует использованию матриц 4×4 .

Реализовать представление этих матриц можно по-разному. Приведем здесь вид матриц α , являющийся наиболее употребительным:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},\tag{14.10}$$

где

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},\tag{14.11}$$

это матрицы Паули, i – мнимая единица, а символы 0 и I в (14.10) означает двухрядные матрицы

$$0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (14.12)$$

В полном виде матрицы α размерности 4×4 имеют вид

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (14.13)$$

$$\alpha_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Таким образом для свободного электрона мы получаем уравнение Дирака в виде

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = c(\vec{\alpha} \hat{p} + m_0 c \alpha_4) \psi(\vec{r}, t). \quad (14.14)$$

Поскольку уравнение (14.14) является матричным, т.е. представляет запись четырех уравнений, то необходимо считать функцию $\psi(\vec{r}, t)$ матрицей-колонкой, содержащей четыре компоненты.

$$\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}, t) \\ \psi_2(\vec{r}, t) \\ \psi_3(\vec{r}, t) \\ \psi_4(\vec{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (14.15)$$

14.1. Решение уравнения Дирака для свободного электрона

Рассмотрим поведение свободного электрона, подчиняющегося уравнению Дирака (14.14). Решением этого уравнения служит плоская волна:

$$\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\vec{p} \vec{r} - Et) \right\}. \quad (14.16)$$

Воспользовавшись тем, что $\nabla\psi(\vec{r}, t) = \frac{i}{\hbar}\vec{p}\psi(\vec{r}, t)$ и $\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}E\psi$, а также выбором матриц Дирака (14.13), имеем:

$$\begin{aligned} a_1 E &= c(m_0 c a_1 + p_z a_3 + (p_x - i p_y) a_4), \\ a_2 E &= c(m_0 c a_2 + (p_x + i p_y) a_3 - p_z a_4), \\ a_3 E &= c(m_0 c p_z a_1 + (p_x - i p_y) a_2 - m_0 c a_3), \\ a_4 E &= c((p_x + i p_y) a_1 - p_z a_2 - m_0 c a_4). \end{aligned}$$

Левая и правая части полученных равенств выписаны после после сокращения на содержащуюся всюду экспоненту $\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)\right\}$. Полученная система уравнений представляет систему линейных однородных уравнений для определенных неизвестных коэффициентов a_1, a_2, a_3, a_4 . Условием существования нетривиальных решений такой системы является равенство нулю детерминанта

$$\begin{vmatrix} m_0 c^2 - E & 0 & c p_z & c(p_x - i p_y) \\ 0 & m_0 c^2 - E & c(p_x + i p_y) & c p_z \\ c p_z & c(p_x - i p_y) & -m_0 c^2 - E & 0 \\ c(p_x + i p_y) & -c p_z & 0 & -m_0 c^2 - E \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая данный определитель, имеем для определения энергии свободного электрона уравнение

$$((m_0 c^2)^2 - E^2 + c^2(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2))^2 = 0,$$

откуда получаем:

$$E = \pm \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}. \quad (14.17)$$

Спектр энергии свободно электрона, как следует из (14.17), представляет собой две области $E \leq -m_0 c^2$ и $E \geq m_0 c^2$, разделенные запрещенным промежутком $\Delta E = 2m_0 c^2$. Возникает проблема толкования состояний с отрицательными значениями энергий $E \leq -m_0 c^2$. В классической физике можно было бы считать, что состояния с отрицательными энергиями не играют роли и ограничиться рассмотрением лишь состояний с положительными энергиями $E \geq m_0 c^2$. Однако в квантовой теории эти состояния отбросить нельзя, так как: а) система волновых функций с $E \geq m_0 c^2$ не будет обладать свойством полноты, б) ширина энергетического интервала, разделяющего состояния с $E > 0$ и $E < 0$ конечна, следовательно

состояния с отрицательными энергиями будут взаимодействовать с состояниями с положительными значениями энергии при помощи туннельного эффекта. Это затруднение Дирак разрешил следующим образом. Как известно, система электронов подчиняется принципу Паули, согласно которому в каждом квантовомеханическом состоянии может находиться только один электрон. Об этом подробно мы будем говорить несколько позже, когда будем рассматривать многоэлектронные атомы. Учитывая это обстоятельство, Дирак определяет состояние вакуума, как такое состояние, в котором все квантовые состояния с $E \leq -m_0c^2$ будут полностью занятыми, а состояния с $E \geq m_0c^2$ будут полностью свободными. Электроны, занимающие состояния с отрицательными энергиями не смогут ускоряться, так как для этого они должны перейти в состояния с более высокой энергией, изменяя энергию непрерывным образом, а это невозможно, так как такие состояния заняты другими электронами (рис. 14.1).

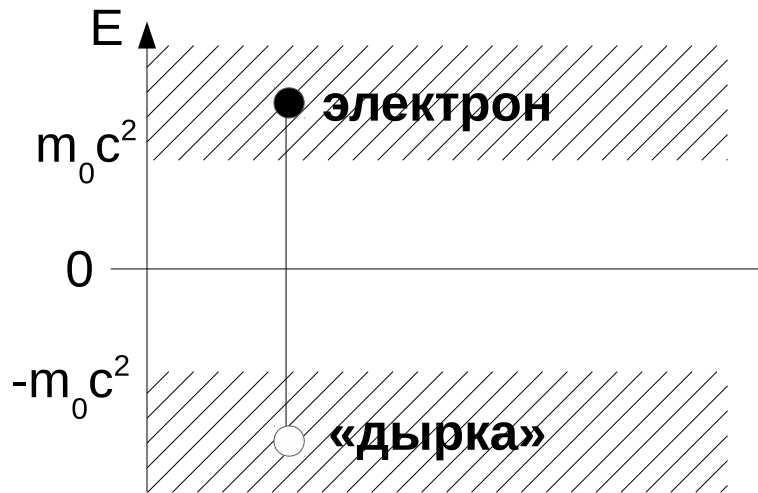


Рис. 14.1. Спектр энергии релятивистского свободного электрона

Однако, в таком вакууме можно создать пару электрон+«дырка» переместив, скажем, с помощью гамма-кванта с энергией, большей чем $2m_0c^2$ электрон из области отрицательных энергий в область с $E > 0$. Такое состояние изображено на рис. 14.1. Появившийся в области $E > m_0c^2$ электрон будет вести себя как электрон. Он может ускоряться во внешнем электрическом поле, т.е. увеличивать свою энергию непрерывным образом. Отсутствие же электрона-дырка в области

$E < -m_0c^2$ будет вести себя как античастица, т.е. как позитрон. Во внешнем электрическом поле пустое место - дырка будет заполняться электронами, увеличивающими свою энергию, и мы будем наблюдать движение дырки в направлении противоположном направлению движения электронов, т.е дырка будет вести себя как частица с положительным зарядом, или позитрон. В этой же схеме легко объяснить процесс аннигиляции электрон-позитронной пары. Электрон может опуститься в область отрицательных энергий, испустив гамма-квант соответствующей энергии. Пустое место при этом заполнится, следовательно, «дырка» исчезнет и система опять придет в состояние вакуума.

Вернемся к вопросу о применимости соотношения неопределенностей к релятивистской квантовой механике. Учитывая ограниченность скорости распространения взаимодействий скоростью света, можно оценить, что измерение координаты частицы с точностью Δx требует времени, как минимум, $\Delta t \sim \Delta x/c$. Если неопределенность энергии $\Delta E \gtrsim \hbar/\Delta t$ превысит $2m_0c^2$, процесс измерения будет сопровождаться рождением электронно-дырочных пар, в которых затеряется исходный электрон. Эти соображения приводят к заключению (Ландау и Пайерлс, 1930), что координата электрона в системе отсчета, в которой он покоится, не может быть измерена с точностью выше его комптоновской длины волны (1.27), деленной на 2π : $\Delta x \gtrsim \hbar/m_0c$.

14.2. Уравнение Дирака для электрона во внешних электрическом и магнитном полях

Чтобы получить уравнение Дирака для электрона, находящегося во внешнем электрическом и магнитном полях, нужно использовать известный по уравнению Шредингера рецепт – заменить операторы \hat{p} на $\hat{P} - \frac{e}{c}\vec{A}$ и \hat{E} на $\hat{E} - e\varphi$, где \vec{A} и φ – векторный и скалярный потенциалы, соответственно, и затем положить операторы \hat{P} и \hat{E} равными $\hat{P} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ и $\hat{E} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$. Выполнив все это, получаем требуемое уравнение:

$$\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t} - e\varphi\psi(\vec{r}, t) \right) = c(\vec{\alpha}, \frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\vec{A})\psi(\vec{r}, t) + \alpha_4 m_0 c^2 \psi(\vec{r}, t). \quad (14.18)$$

Попытаемся теперь получить из (14.18) уравнение, подобное уравнению Шредингера. Запишем уравнение (14.18) через оператор $\hat{P} = (\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\vec{A})$:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} - e\varphi\psi(\vec{r},t) = c\vec{\alpha}\hat{P}\psi(\vec{r},t) + \alpha_4 m_0 c^2 \psi(\vec{r},t). \quad (14.19)$$

выпишем явно компоненты $\psi(\vec{r},t)$ – функции, отвечающие состояниям с $E \geq m_0 c^2$ и $E \leq -m_0 c^2$:

$$\psi(\vec{r},t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r},t) \\ \psi_2(\vec{r},t) \\ \psi_3(\vec{r},t) \\ \psi_4(\vec{r},t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi^+(\vec{r},t) \\ \psi^-(\vec{r},t) \end{pmatrix}, \quad (14.20)$$

где

$$\psi^+(\vec{r},t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r},t) \\ \psi_2(\vec{r},t) \end{pmatrix}; \quad \psi^-(\vec{r},t) = \begin{pmatrix} \psi_3(\vec{r},t) \\ \psi_4(\vec{r},t) \end{pmatrix}, \quad (14.21)$$

есть двухрядные матрицы-колонки.

Вспоминая выражения для матриц α (14.10) и (14.11), легко получить для $\psi^+(\vec{r},t)$ и $\psi^-(\vec{r},t)$ пару уравнений:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi^+(\vec{r},t)}{\partial t} - e\varphi\psi^+(\vec{r},t) = c(\vec{\sigma}\vec{P})\psi^-(\vec{r},t) + \alpha_4 m_0 c^2 \psi^+(\vec{r},t) \quad (14.22)$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi^-(\vec{r},t)}{\partial t} - e\varphi\psi^-(\vec{r},t) = c(\vec{\sigma}\vec{P})\psi^+(\vec{r},t) - \alpha_4 m_0 c^2 \psi^-(\vec{r},t).$$

Для дальнейшего удобно представить $\psi^\pm(\vec{r},t)$ в виде следующего произведения:

$$\psi^\pm(\vec{r},t) = \tilde{\psi}^\pm(\vec{r},t)e^{-\frac{i}{\hbar}m_0 c^2 t}, \quad (14.23)$$

тогда

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi^\pm}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\tilde{\psi}^\pm}{\partial t} + m_0 c^2 \tilde{\psi}^\pm\right)e^{-\frac{i}{\hbar}m_0 c^2 t}. \quad (14.24)$$

Тогда подстановка (14.23) позволяет в уравнении Дирака перейти от энергии Дирака $E_D = m_0 c^2 + E_{\text{ш}}$ к энергии Шредингера $E_{\text{ш}}$. После подстановки (14.23) в (14.22) и сокращения на множитель $\exp\{-\frac{i}{\hbar}m_0 c^2 t\}$, имеем для $\tilde{\psi}^\pm$ уравнения

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\tilde{\psi}^+(\vec{r},t)}{\partial t} - e\varphi\tilde{\psi}^+(\vec{r},t) = c(\vec{\sigma}\hat{P})\tilde{\psi}^-(\vec{r},t) \quad (14.25)$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\tilde{\psi}^-(\vec{r},t)}{\partial t} - e\varphi\tilde{\psi}^-(\vec{r},t) = c(\vec{\sigma}\hat{P})\tilde{\psi}^+(\vec{r},t) - 2m_0 c^2 \tilde{\psi}^-(\vec{r},t).$$

Система уравнений (14.25) точная, мы пока ничем не пренебрегли. Если считать, что в основном состоянии электрона с $E \geq m_0c^2$ определяется функцией $\tilde{\psi}^+(\vec{r}, t)$, а функция $\tilde{\psi}^-(\vec{r}, t)$ вносит лишь релятивистские поправки, логично считать во втором уравнении (14.9) основными величинами слагаемые, стоящие в правой части. Слагаемые же в левой части этого уравнения можно положить равными нулю. Т.е. мы имеем:

$$c(\vec{\sigma}\hat{P})\psi^+(\vec{r}, t) = 2m_0c^2\tilde{\psi}^-(\vec{r}, t).$$

Это позволит нам определить $\tilde{\psi}^-$ из второго уравнения системы 14.25 и исключить $\tilde{\psi}^+$ из первого уравнения:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\tilde{\psi}^+(\vec{r}, t)}{\partial t} - e\varphi\tilde{\psi}^+(\vec{r}, t) = \frac{1}{2m_0}(\vec{\sigma}\hat{P})(\vec{\sigma}\hat{P})\tilde{\psi}^+(\vec{r}, t). \quad (14.26)$$

Далее необходимо рассмотреть произведение операторов:

$$(\vec{\sigma}\hat{P})(\vec{\sigma}\hat{P}) = (\sigma_x\hat{P}_x + \sigma_y\hat{P}_y + \sigma_z\hat{P}_z)^2 = \hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2 + \quad (14.27)$$

$$+ \sigma_x\sigma_y(\hat{P}_x\hat{P}_y - \hat{P}_y\hat{P}_x) + \sigma_y\sigma_z(\hat{P}_y\hat{P}_z - \hat{P}_z\hat{P}_y) + \sigma_z\sigma_x(\hat{P}_z\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{P}_z).$$

Здесь мы использовали свойства матриц $\vec{\sigma}$:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1,$$

$$\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = \sigma_y\sigma_z + \sigma_z\sigma_y = \sigma_z\sigma_x + \sigma_x\sigma_z = 0,$$

а также тот факт, что матрицы $\vec{\sigma}$ и оператор \vec{P} перестановочны: оператор \vec{P} – дифференциальный оператор, а $\vec{\sigma}$ – постоянные матрицы.

Рассмотрим теперь, что собой представляет одна из круглых скобок в (14.27):

$$\hat{P}_x\hat{P}_y - \hat{P}_y\hat{P}_x = \left(\frac{i}{\hbar}\frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c}A_x\right)\left(\frac{i}{\hbar}\frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c}A_y\right) - \left(\frac{i}{\hbar}\frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c}A_y\right)\left(\frac{i}{\hbar}\frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c}A_x\right).$$

Раскрывая скобки и учитывая, что $A_{x,y}(x, y, z, t)$ имеем:

$$\begin{aligned} \hat{P}_x\hat{P}_y - \hat{P}_y\hat{P}_x &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} - \frac{e\hbar}{ic}\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{e\hbar}{ic}A_y\frac{\partial}{\partial x} - \frac{e\hbar}{ic}A_x\frac{\partial}{\partial y} + \\ &+ \frac{e^2}{c}A_xA_y - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e\hbar}{ic}\frac{\partial A_x}{\partial y} + \frac{e\hbar}{ic}A_x\frac{\partial}{\partial y} + \frac{e\hbar}{ic}A_y\frac{\partial}{\partial x} - \frac{e^2}{c^2}A_yA_x = \end{aligned}$$

$$= \frac{e\hbar}{ic} \left(\frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x} \right) = -\frac{e\hbar}{ic} (\text{rot}\vec{A})_z = -\frac{e\hbar}{ic} B_z.$$

Из конкретного вида матриц $\vec{\sigma}$ следует, что

$$\sigma_x \sigma_y = i\sigma_z; \quad \sigma_y \sigma_z = i\sigma_x; \quad \sigma_z \sigma_x = i\sigma_y.$$

Тогда оператор $(\vec{\sigma}\hat{P})^2$ принимает вид:

$$(\vec{\sigma}\hat{P})^2 = \hat{P}^2 - \frac{e\hbar}{c} (\vec{\sigma}\text{rot}\vec{A}) = \hat{P}^2 - \frac{e\hbar}{c} (\vec{\sigma}\vec{B}).$$

Подставляя выражение для $(\vec{\sigma}\hat{P})^2$ в (14.26), получаем:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \tilde{\psi}^+(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left\{ \frac{\hat{P}^2}{2m_0} + e\varphi \right\} \tilde{\psi}^+ - \frac{e\hbar}{m_0 c} (\vec{\sigma}\vec{B}) \tilde{\psi}^+(\vec{r}, t). \quad (14.28)$$

Если мы сравним полученное уравнение с уравнением Шредингера (2.14), то заметим, что уравнение (14.28) отличается от уравнения Шредингера двумя обстоятельствами:

а) в уравнении (14.28) содержится добавочное слагаемое $-\frac{e\hbar}{2m_0 c} (\vec{\sigma}\vec{B}) = -(\vec{\mu}\vec{B})$, где

$$\vec{\mu} = \left(\frac{e\hbar}{2m_0 c} \right) \vec{\sigma} = 2\mu_0 \frac{\vec{\sigma}}{2}$$

является оператором, который можно истолковать как собственный магнитный момент электрона, обусловленный его спином $\vec{s} = \vec{\sigma}\frac{\hbar}{2}$;

б) волновая функция электрона является двухкомпонентной

$$\tilde{\psi}^+(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_1^+(\vec{r}, t) \\ \tilde{\psi}_2^+(\vec{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_\uparrow^+(\vec{r}, t) \\ \tilde{\psi}_\downarrow^+(\vec{r}, t) \end{pmatrix}.$$

Компоненты естественно рассматривать как волновые функции электрона с положительной и отрицательной проекцией спина электрона на направление внешнего поля соответственно. Уравнение (14.28), содержащее четвертую степень свободы электрона - его спин, впервые было предложено Вольфгангом Паули и называется уравнением Паули.

14.3. Полный момент импульса электронов в теории Дирака. Закон сохранения полного момента импульса

Здесь мы покажем, что полный момент импульса электрона в теории Дирака не исчерпывается его орбитальным моментом импульса $\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}]$, а равен

$$\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}] + \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}, \quad (14.29)$$

где

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix}, \quad (14.30)$$

есть четырехрядная матрица, полученная путем удвоения матрицы Паули $\vec{\sigma}$. Доказательство основывается на том, что величина $\vec{L}_{\text{полн}}$ сохраняется (закон сохранения момента импульса).

Что означает в квантовой механике, что какая-то величина сохраняется (т.е. выполняется закон сохранения какой-то величины)? На языке квантовой механики это означает следующее. Пусть \hat{F} – оператор наблюдаемой величины, который от времени не зависит.

$$\frac{d}{dt} \int \psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \psi(\vec{r}, t) d\vec{r} = 0. \quad (14.31)$$

Если сам оператор \hat{F} не зависит от времени явно, то

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \psi(\vec{r}, t) d\vec{r} &= \int \frac{\psi^*(\vec{r}, t)}{dt} \hat{F} \psi(\vec{r}, t) d\vec{r} + \int \psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \frac{d\psi(\vec{r}, t)}{dx} d\vec{r} = \\ &= \frac{i}{\hbar} \int \left(\hat{H}^* \psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \psi(\vec{r}, t) - \psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \right) d\vec{r} = \\ &= \frac{i}{\hbar} \int \left(\psi^*(\vec{r}, t) (\hat{H} \hat{F} - \hat{F} \hat{H}) \psi(\vec{r}, t) \right) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (14.32)$$

Здесь мы использовали уравнение для ψ - функции

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (14.33)$$

и свойства самосопряженности (эрмитовости) оператора Гамильтона $\hat{H}^* = \hat{H}$:

$$\int \hat{H} \psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \psi(\vec{r}, t) d\vec{r} = \int \psi^*(\vec{r}, t) \hat{H} \hat{F} \psi(\vec{r}, t) d\vec{r}. \quad (14.34)$$

Тогда мы заключаем, что $\frac{\partial}{\partial t} \int \psi^* \hat{F} \psi d\vec{r} = 0$ в том и только в том случае, когда коммутатор операторов \hat{F} и \hat{H} равен нулю

$$\hat{F}\hat{H} - \hat{H}\hat{F} = 0, \quad (14.35)$$

т.е. операторы \hat{F} и \hat{H} коммутируют. Следовательно, чтобы проверить выполняется ли закон сохранения какой-либо величины, нужно проверить, коммутирует ли оператор, соответствующий данной величине с оператором Гамильтона \hat{H} . Так, например, для электрона, подчиняющегося уравнению Шредингера выполняется закон сохранения орбитального момента импульса, оператор которого $\hat{L} = [\vec{r} \times \hat{p}]$. Для уравнения Дирака орбитальный момент импульса не сохраняется. Действительно, вычислим коммутатор $[L_z \hat{H}]$ в случае, когда электрон находится в сферически симметричном электрическом поле:

$$\begin{aligned} & (x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x})(c\vec{\alpha}\vec{p} + e\varphi(\vec{r}) + m_0c^2\alpha_4) - \\ & -(c\vec{\alpha}\vec{p} + e\varphi(\vec{r}) + m_0c^2\alpha_4)(x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}) = \\ & = \frac{\hbar}{i}(x \frac{\partial \varphi}{\partial y} - y \frac{\partial \varphi}{\partial x}) - c \frac{\hbar}{i}(\alpha_x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - \alpha_y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}). \end{aligned} \quad (14.36)$$

Выражение $x \frac{\partial \varphi}{\partial y} - y \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -[\vec{r} \times \vec{E}]_z$, где $\vec{E} = -\nabla\varphi = -\varphi' \frac{\vec{r}}{r}$ для сферически симметричного электрического поля и обращается в нуль. Следовательно,

$$[L_z \times \hat{H}] = -c[\vec{\alpha}\vec{p}]_z, \quad (14.37)$$

т.е. мы видим, что орбитальный момент импульса в теории Дирака не сохраняется. Сохраняется, как оказывается, величина полного момента импульса электрона

$$\hat{L}_{\text{полн}} = \hat{L} + \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}, \quad (14.38)$$

где $\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$ – оператор спина электрона, определяющий величину собственного (спинового) момента электрона. Проверим это утверждение.

$$[\hat{L}_{\text{полн}} \hat{H}] = [\hat{L}_z \cdot \hat{H}] + \frac{\hbar}{2}[\vec{\sigma}_z \vec{B}]. \quad (14.39)$$

Первый коммутатор нами уже вычислен и равен $[\hat{L}_z H] = -(c\hbar/i)[\vec{\alpha}\nabla]$. Вычислим второй коммутатор. Оператор σ_z представляет собой четырехрядную матрицу

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (14.40)$$

При коммутировании необходимо иметь ввиду, что матрицы перестановочны с оператором \hat{p} .

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\hbar[\sigma_z H] &= \frac{c\hbar}{2} \left\{ \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \hat{p} - \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \hat{p} \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix} \right\} = \\ &= \frac{c\hbar}{2} \left\{ \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \vec{\sigma} \\ \sigma_z \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \sigma_z \\ \vec{\sigma} \sigma_z & 0 \end{pmatrix} \right\} \hat{p} = \\ &= \frac{c\hbar}{2} \left\{ \left[\begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \sigma_x \\ \sigma_z \sigma_x & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \sigma_z \\ \sigma_x \sigma_z & 0 \end{pmatrix} \right] p_x + \right. \\ &\quad \left. \left[\begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \sigma_y \\ \sigma_z \sigma_y & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \sigma_z \\ \sigma_y \sigma_z & 0 \end{pmatrix} \right] p_y \right\} \\ &= \frac{c\hbar}{2} \left\{ \left[\begin{pmatrix} 0 & i\sigma_y \\ i\sigma_y & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_y \\ -i\sigma_y & 0 \end{pmatrix} \right] p_x + \right. \\ &\quad \left. + \left[\begin{pmatrix} 0 & -\sigma_x \\ -\sigma_x & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & i\sigma_x \\ i\sigma_x & 0 \end{pmatrix} \right] p_y \right\} = \\ &= \frac{c\hbar}{2} \cdot 2i\{\alpha_y p_x - \alpha_x p_y\} = -ic\hbar[\vec{\alpha}\vec{p}]_z. \end{aligned}$$

Сравнивая этот результат с коммутатором $[L_z \hat{h}]$ получаем, что

$$[\hat{L}_{\text{полн}}^z, \hat{H}] = 0.$$

Таким образом, в теории Дирака выполняется закон сохранения величины $\vec{L} + \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$, где \vec{L} – орбитальный момент импульса электрона, а $\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$ – спиновый.

14.4. Точная формула тонкой структуры

Можно решить уравнение Дирака для водородоподобного атома. Спектр водородоподобного атома дается, так называемой, «формулой тонкой структуры»:

$$E = m_0c^2 \left\{ 1 + \frac{(\alpha Z)^2}{(n_r + \sqrt{k^2 - (\alpha Z)^2})^2} \right\}^{-1/2}, \quad (14.41)$$

где $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = 1/137,03604$ – безразмерная комбинация универсальных постоянных, называемая постоянной тонкой структуры, n_r – радиальное квантовое число.

$$|k| = \begin{cases} l + 1 & \text{при } k > 0 \\ l & \text{при } k < 0 \end{cases}, \quad (14.42)$$

где l – орбитальное квантовое число. Разложение формулы (14.41) по естественному параметру малости $(\alpha Z)^2$ дает приближенную формулу тонкой структуры:

$$E = m_0c^2 - \frac{1}{2}m_0c^2(\alpha Z)^2 \frac{1}{(n_r + |k|)^2} - \quad (14.43)$$

$$-\frac{1}{2}m_0c^2(\alpha Z)^4 \left(\frac{n_r + |k|}{|k|} - \frac{3}{4} \right) \left(\frac{1}{n_r + |k|} \right)^4.$$

Здесь вновь появляется комбинация $n = n_r + |k|$, которая является главным квантовым числом. Первое слагаемое в (14.43) есть просто энергия покоя электрона m_0c^2 . Второе – это полученное ранее выражение для бальмеровского термина, а третье обеспечивает вытекающую из уравнения Дирака дублетность термов ввиду того, что квантовое число $|k|$ принимает два значения.

15. ВЕКТОРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА И ПРИБЛИЖЕННАЯ ФОРМУЛА ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ

Наряду с релятивистской теорией спина электрона, предложенной Дираком, была выдвинута также более простая теория, которая тоже описывает спин электрона, но базируется на уравнении Шредингера. Это так называемая векторная модель, к изложению которой мы и приступаем.

В соответствии с векторной моделью атома, в уравнении Шредингера необходимо ввести поправку, возникающую вследствие того, что электрон обладает спином, что обуславливает и наличие у электрона магнитного момента. Это так называемая спин-орбитальная поправка (спин-орбитальное взаимодействие). Это спин-орбитальное взаимодействие объясняется тем, что электрон, вращающийся по орбите, создает магнитное поле \vec{B} , в котором сам магнитный момент электрона $\vec{\mu}$ обладает дополнительной энергией $\Delta E_{ls} = -(\vec{\mu}\vec{B})$. Кроме того, оказывается, нужно учесть релятивистскую поправку к кинетической энергии электрона $\Delta E_{\text{рел}}$, так как по порядку величины она такая же, что и ΔE_{ls} . Таким образом, вместо гамильтониана уравнения Шредингера $H_0 = p^2/2m_0 - Ze^2/r$ в векторной модели используется гамильтониан

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{Ze^2}{r} + \Delta\hat{H}_{\text{рел}} + \Delta\hat{H}_{ls} = H_0 + \Delta H_{\text{рел}} + \Delta H_{ls}.$$

Установим конкретный вид операторов $\Delta\hat{H}_{\text{рел}}$ и $\Delta\hat{H}_{ls}$. Выражение для $\Delta\hat{H}_{\text{рел}}$ можно получить из уравнения Гамильтона релятивистской частицы, разлагая функцию Гамильтона по малой величине $(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A})^2/m_0^2c^2 \ll 1$:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= m_0c^2 \left\{ 1 + \frac{(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A})^2}{m_0^2c^2} \right\}^{1/2} + e\varphi \approx \\ &\approx m_0c^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A})^2}{m_0^2c^2} - \frac{1}{8} \frac{(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A})^4}{m_0^4c^4} + \dots \right\} = \\ &= m_0c^2 + \frac{(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m_0} - \frac{1}{8} \frac{(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A})^4}{m_0^3c^2} + \dots + e\varphi. \end{aligned}$$

Первое слагаемое дает здесь $E_0 = m_0c^2$ – постоянную величину энергии покоя, второе – обычное нерелятивистское выражение для кинетической энергии,

третье является собственно релятивистской поправкой. В отсутствии магнитного поля оператор $\Delta\hat{H}_{\text{рел}}$ равен:

$$\Delta\hat{H}_{\text{рел}} = -\frac{1}{8} \frac{\hat{p}^4}{m_0^3 c^2}. \quad (15.1)$$

Конкретизируем теперь вид оператора ΔH_{ls} :

$$\Delta H_{ls} = -(\vec{\mu}\vec{B}). \quad (15.2)$$

Магнитный момент электрона по Дираку равен $\vec{\mu} = 2\mu_0\vec{s}$, где $\mu_0 = -\frac{e\hbar}{2m_0c}$, $\vec{s} = \frac{\vec{\sigma}}{2}$ – вектор спина электрона. Магнитное поле можно получить как результат преобразований Лоренца при переходе от покоящейся системы координат к системе координат, связанной с электроном:

$$\vec{H} = -\frac{1}{c}[\vec{v}\vec{E}],$$

где $E = Z|e|\vec{r}/r^3$ – поле, созданное ядром с зарядом $Z|e|$. Знак минус в формуле для \vec{B} объясняется тем, что в системе координат, связанной с электроном, ядро движется со скоростью $-\vec{v}$. Следовательно оператор $\Delta\hat{H}_{ls}$ примет вид:

$$\Delta\hat{H}_{ls} = -2\frac{|e|\hbar}{2m_0c} \frac{1}{c} (\vec{s}[\vec{v} \cdot \frac{Z|e|}{r^3}\vec{r}]) = -2\frac{Ze^2\hbar}{2m_0c^2} \frac{1}{r^3} (\vec{s}[\vec{v}\vec{r}]).$$

Как было показано Томасом и, более строго, Френкелем, при последовательном применении теории относительности к вращательному движению, в выражении для магнитного поля необходимо ввести множитель $\frac{1}{2}$, что уменьшит в два раза результат для ΔH_{ls} . Учтем еще, что в квантовой механике нет понятия скорости \vec{v} и во всех соотношениях скорость \vec{v} необходимо заменить через импульс $\vec{v} = \vec{p}/m_0$. Тогда имеем:

$$\Delta\hat{H}_{ls} = \frac{Ze^2\hbar}{2m_0^2c^2} \frac{1}{r^3} ([\vec{r}\vec{p}]\vec{s}) = \frac{Ze^2\hbar}{2m_0^2c^2} \frac{1}{r^3} (\vec{L}\vec{S}).$$

Учитывая, что момент импульса $\vec{L} = [\vec{r}\vec{p}]$ квантуется и равен $\vec{L} = \hbar\vec{l}$, где \vec{l} – целочисленный «вектор», численное значение которого может быть равно $l = 0, 1, 2, \dots$ (орбитальное квантовое число), имеем:

$$\Delta\hat{H}_{ls} = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m_0^2c^2} \frac{1}{r^3} (\vec{l}\vec{s}). \quad (15.3)$$

Установив вид операторов $\Delta\hat{H}_{\text{рел}}$ и $\Delta\hat{H}_{ls}$, с помощью теории возмущений можно найти и соответствующие им квантовомеханические добавки к энергии,

которые находятся как квантовомеханические средние, вычисленные с помощью невозмущенных волновых функций - собственных функций в задаче о водородо-подобном атоме. Таким образом,

$$\Delta \hat{E}_{\text{рел}} = \langle nlm | \Delta \hat{H}_{\text{рел}} | nlm \rangle ,$$

где мы использовали обозначения Дирака для матричного элемента:

$$\begin{aligned} \langle nlm | \Delta \hat{H}_{\text{рел}} | nlm \rangle &= \int \psi_{nlm}^*(\vec{r}) \Delta \hat{H}_{\text{рел}} \psi_{nlm}(\vec{r}) d\vec{r} , \\ \langle nlm | \Delta \hat{H}_{\text{рел}} | nlm \rangle &= -\frac{1}{8m_0^3 c^2} \langle nlm | \hat{p}^4 | nlm \rangle . \end{aligned}$$

Оператор $\hat{p}^4 = (\hat{p}^2)^2 = (2m_0(E - U(\vec{r})))^2 = 4m_0^2(E^2 - 2EU(\vec{r}) + (U(\vec{r}))^2) = 4m_0^2(E^2 - 2E(-\frac{Ze^2}{r}) + \frac{Z^2 e^4}{r^2})$ Следовательно,

$$\begin{aligned} \langle nlm | \Delta \hat{H}_{\text{рел}} | nlm \rangle &= -\frac{1}{2m_0 c^2} (\langle nlm | E^2 | nlm \rangle + \\ &+ 2E \langle nlm | Ze^2/r | nlm \rangle + Z^2 e^4 \langle nlm | r^{-2} | nlm \rangle) . \end{aligned}$$

$E = -\frac{1}{2} m_0 c^2 (\alpha Z)^2 \cdot n^{-2}$ есть просто число, $\langle nlm | Ze^2/r | nlm \rangle$ – средняя потенциальная энергия по теореме вириала равна

$$\langle nlm | Ze^2/r | nlm \rangle = 2E = -m_0 c^2 (\alpha Z)^2 \frac{1}{n^2} .$$

Выражение же для среднего от r^{-2} равно (без доказательства, впрочем, его элементарно получить в ВКБ – приближении):

$$\langle nlm | r^{-2} | nlm \rangle = (Z^2/a_0^2) \frac{1}{n^3(l+1/2)} = \frac{Z^2 m_0^2 e^4}{\hbar^4} \frac{1}{n^3(l+1/2)}$$

Собирая все слагаемые вместе, имеем:

$$\Delta E_{\text{рел}} = -\frac{1}{2} (m_0 c^2) (\alpha Z)^4 \frac{1}{n^3} \left(\frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right) . \quad (15.4)$$

Остается еще вычислить $\Delta E_{l_s} = \langle nlm | \Delta \hat{H}_{l_s} | nlm \rangle$. Подставляя выражение для $\Delta \hat{H}_{l_s}$ (15.2) и пользуясь тем, что $\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ имеем:

$$\Delta E_{l_s} = \frac{Ze^2}{2m_0^2 c^2} \langle nl | \frac{1}{r^3} | nl \rangle \langle lm | \vec{l} \vec{s} | lm \rangle . \quad (15.5)$$

Матричный элемент $\langle nl | \frac{1}{r^3} | nl \rangle = (Z^3/a_0^3) \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$ (в рамках квазиклассического приближения это выражение тоже можно получить). Выражение же для среднего значения $(\vec{l} \vec{s})_{\text{ср}} = \langle lm | \vec{l} \vec{s} | lm \rangle$ может быть вычислено довольно просто с помощью векторной модели атома.

В векторной модели считается, что моменты импульса орбитальный $\vec{L} = \hbar\vec{l}$, спиновый $\vec{S} = \hbar\vec{s}$ и полный $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \hbar\vec{j}$, где $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$, описываются, так называемыми квантовомеханическими векторами \vec{l} , \vec{s} и \vec{j} , обладающими свойствами обычных векторов, за исключением того обстоятельства, когда вычисляются квадраты их модулей. При вычислении квадратов модулей квантовомеханических векторов нужно пользоваться следующим правилом:

$$|\vec{l}^2| = l(l+1); \quad |\vec{s}^2| = s(s+1); \quad |\vec{j}^2| = j(j+1). \quad (15.6)$$

Это правило для орбитального квантово-механического вектора \vec{l} было нами доказано в п. (7.3) при рассмотрении задачи о пространственном ротаторе, для векторов \vec{s} и \vec{j} это правило может быть доказано в формализме Дирака для электрона. С помощью правила (15.6) среднее скалярного произведения $(\vec{l}\vec{s})$ может быть легко вычислено:

$$|\vec{j}^2| = j(j+1) = |\vec{l}^2| + |\vec{s}^2| + 2\vec{l}\vec{s},$$

откуда

$$(\vec{l}\vec{s}) = \frac{1}{2}(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)).$$

Как известно, квантовые числа l , s и j могут принимать следующие значения $l = 0, 1, 2, \dots$; $s = 1/2$; $j = l - 1/2; l + 1/2$ в зависимости от взаимной ориентации векторов \vec{l} и \vec{s} . Следовательно, для скалярного произведения $\vec{l}\vec{s}$ мы получаем следующие значения

$$\vec{l}\vec{s} = \begin{cases} l/2 & \text{при } j = l + 1/2, \\ -(l+1)/2 & \text{при } j = l - 1/2. \end{cases}$$

Таким образом, для ΔE_{ls} имеем:

$$\Delta E_{ls} = \frac{1}{2} \frac{m_0 c^2 (\alpha Z)^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \begin{cases} l/2 & \text{при } j = l + 1/2, \\ -(l+1)/2 & \text{при } j = l - 1/2. \end{cases} \quad (15.7)$$

Объединяя $\Delta E_{\text{рел}}$ и ΔE_{ls} , после несложных вычислений получаем:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{m_0 c^2 (\alpha Z)^4}{n^4} \begin{cases} \frac{n}{l+1} - \frac{3}{4} & \text{при } j = l + 1/2, \\ \frac{n}{l} - \frac{3}{4} & \text{при } j = l - 1/2. \end{cases} \quad (15.8)$$

Из полученного выражения мы видим, что оба значения ΔE , соответствующие разным j могут быть объединены в одной формуле, если учесть, что $l + 1$ и l являются просто величиной $j + 1/2$:

$$\Delta E = -\frac{1}{2}m_0c^2(\alpha Z)^4 \frac{1}{n^4} \left\{ \frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right\}; j = l \pm \frac{1}{2}. \quad (15.9)$$

Итак, мы получили приближенную формулу тонкой структуры:

$$E = -\frac{1}{2}m_0c^2(\alpha Z)^2 \frac{1}{n^2} - \frac{1}{2}m_0^2c^2(\alpha Z)^4 \frac{1}{n^4} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right), \quad (15.10)$$

причем $j = l \pm 1/2$, из чего следует, что все термы (кроме s -термов, для которых $l = 0$ и $l = 1/2$) дублетны.

В силу двухзначности квантового числа j формула (15.10) удовлетворительно объясняет дублетность термов водородоподобных атомов. Поскольку поправка к бальмеровскому терму пропорциональна n^{-3} , то в основном дублетность в спектрах проявляется вследствие дублетности терма с $n = 2$ ($2p$ – термы), дублетности термов с большими значениями малы. Дублетности щелочных металлов тоже объясняются с помощью формулы (15.10), однако в щелочных металлах снято вырождение по орбитальному квантовому числу l и, например, в литии сами термы $2s$ и $2p$, $3s$, $3p$ и $3d$ и так далее, различны.

16. АТОМ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ. ЭФФЕКТ ШТАРКА. ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА

16.1. Эффект Штарка для водородоподобного атома

Рассмотрим влияние однородного электрического поля напряженностью $\vec{\mathcal{E}}$ на спектр энергий водородоподобного атома. Эта задача может быть решена методом разделения переменных в параболических координатах.

Уравнение Шредингера для водородоподобного атома, находящегося в однородном внешнем электрическом поле $\vec{\mathcal{E}}$, имеет вид:

$$-(\hbar^2/2\mu)\Delta\psi - (Ze^2/r)\psi - e\mathcal{E}z\psi = E\psi. \quad (16.1)$$

Здесь принято во внимание, что потенциальная энергия $e\varphi(\vec{r})$, обусловленная внешним электрическим полем $\vec{\mathcal{E}}$ равна

$$e\varphi(\vec{r}) = -e\mathcal{E}z. \quad (16.2)$$

Используя вид оператора Лапласа Δ в параболических координатах:

$$u = r + z, \quad v = r - z, \quad \varphi = \text{arctg}(y/x); \quad (16.3)$$

$$\Delta = \frac{4}{u+v} \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(v \frac{\partial}{\partial v} \right) + \frac{u+v}{4uv} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}, \quad (16.4)$$

перепишем (16.1) в виде:

$$\begin{aligned} & \frac{4}{u+v} \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial \psi}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(v \frac{\partial \psi}{\partial v} \right) + \frac{u+v}{4uv} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\} \\ & + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left\{ E - \frac{2Ze^2}{u+v} + \frac{e\mathcal{E}}{2}(u-v) \right\} \psi = 0. \end{aligned} \quad (16.5)$$

Будем искать решение уравнения (16.5) в виде

$$\psi(\vec{r}) = U(u)V(v)e^{im\varphi}, \quad (16.6)$$

где m – уже известное нам магнитное квантовое число. Тогда (16.5) может быть представлено как совокупность двух обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{du} \left(u \frac{dU}{du} \right) + \left\{ -\frac{\mu|E|}{2\hbar^2}u - \frac{m^2}{4u} + \alpha \frac{\mu Ze^2}{\hbar^2} + \frac{\mu e\mathcal{E}}{4\hbar^2}u^2 \right\} U = 0; \quad (16.7)$$

$$\frac{d}{dv} \left(v \frac{dV}{dv} \right) + \left\{ -\frac{\mu|E|}{2\hbar^2}v - \frac{m^2}{4v} + (1-\alpha) \frac{\mu Ze^2}{\hbar^2} - \frac{\mu e\mathcal{E}}{4\hbar^2}v^2 \right\} V = 0; \quad (16.8)$$

Здесь α – постоянная, появляющаяся в процессе разделения переменных, кроме того, поскольку мы рассматриваем связанные состояния, то $E = -|E|$. Используя преобразования Лангера

$$u = r_0 e^x; \quad v = r_0 e^y, \quad (16.9)$$

перепишем (16.7) и (16.8) в виде:

$$U'' + \left\{ -\frac{\mu|E|}{2\hbar^2} r_0 e^x - \frac{m^2}{4} \frac{1}{r_0} e^{-x} + \alpha \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2} + \frac{\mu e \mathcal{E}}{4\hbar^2} r_0^2 e^{2x} \right\} r_0 e^x U = 0; \quad (16.10)$$

$$V'' + \left\{ -\frac{\mu|E|}{2\hbar^2} r_0 e^y - \frac{m^2}{4} \frac{1}{r_0} e^{-y} + (1 - \alpha) \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2} - \frac{\mu e \mathcal{E}}{4\hbar^2} r_0^2 e^{2y} \right\} r_0 e^y V = 0. \quad (16.11)$$

Чтобы получить спектр, определяемый этими уравнениями, оценим величину члена, обусловленного внешним полем, в сравнении с кулоновским полем ядра. Даже при напряженности поля $\mathcal{E} \sim 10^8$ В/м отношение $e\mathcal{E}r_0/(Ze^2/r_0) \sim 10^{-3}$. Следовательно, при нахождении спектра мы можем последнее слагаемое в фигурных скобках считать малым. С учетом этого имеем:

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} k(x) dx &= \int_{u_1}^{u_2} \frac{du}{u} \sqrt{-\frac{m^2}{4} + \alpha \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2} u - \frac{\mu|E|}{2\hbar^2} u^2 + \frac{\mu e \mathcal{E}}{4\hbar^2} u^3} \approx \\ &\approx \int_{u_1}^{u_2} \frac{du}{u} \left\{ \sqrt{-\frac{m^2}{4} + \alpha \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2} u - \frac{\mu|E|}{2\hbar^2} u^2} + \frac{\mu e \mathcal{E}}{8\hbar^2} \frac{u^3}{\sqrt{-\frac{m^2}{4} + \alpha \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2} u - \frac{\mu|E|}{2\hbar^2} u^2}} \right\} = \\ &= (n_u + \frac{1}{2})\pi, \end{aligned} \quad (16.12)$$

где u_1 и u_2 – классические точки остановки:

$$u_{1,2} = \alpha \frac{Z e^2}{|E|} \mp \sqrt{\alpha^2 \frac{Z^2 e^4}{E^2} - \frac{\hbar^2 m^2}{2\mu|E|}}. \quad (16.13)$$

Первый интеграл в (16.12) легко вычисляется и равен:

$$\int_{u_1}^{u_2} \frac{du}{u} \sqrt{-\frac{m^2}{4} + \alpha \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2} u - \frac{\mu|E|}{2\hbar^2} u^2} = \left(-\frac{|m|}{2} + \alpha \frac{\mu Z e^2}{\sqrt{2\hbar} \sqrt{\mu|E|}} \right) \pi. \quad (16.14)$$

В нулевом приближении по полю ($E = 0$) имеем:

$$\alpha \frac{\mu Z e^2}{\sqrt{2\hbar} \sqrt{\mu|E|}} = \left(n_u + \frac{|m| + 1}{2} \right). \quad (16.15)$$

Аналогичный результат следует из уравнения (16.11):

$$(1 - \alpha) \frac{\mu Z e^2}{\sqrt{2\hbar} \sqrt{\mu|E|}} = \left(n_v + \frac{|m| + 1}{2} \right). \quad (16.16)$$

Сумма выражений (16.15) и (16.16) дает известное выражение для бальмеровского термина (формула (9.12))

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (16.17)$$

в котором главное квантовое число n определяется посредством:

$$n = n_u + n_v + |m| + 1. \quad (16.18)$$

Чтобы получить поправку к спектру, обусловленную электрическим полем, вычислим второй интеграл (16.12):

$$\begin{aligned} & \frac{\mu e \mathcal{E}}{8\hbar^2} \int_{u_1}^{u_2} \frac{u^2 du}{\sqrt{-\frac{m^2}{4} + \alpha \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2} u - \frac{\mu |E|}{2\hbar^2} u^2}} \\ &= \frac{\mu e \mathcal{E}}{8\hbar^2} \frac{\sqrt{2}\hbar^3}{(\mu |E|)^{3/2}} \left(\frac{|m|}{2} - \frac{3}{2} \frac{\alpha^2 (\mu Z e^2)^3}{\hbar^2 \mu |E|} \right) \pi. \end{aligned} \quad (16.19)$$

Поскольку напряженность поля \mathcal{E} можно считать достаточно малой, то $|E|$ и α можно заменить их значениями, найденными в нулевом порядке:

$$|E| = \frac{1}{2} \frac{\mu Z^2 e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}; \quad \alpha = \frac{\mu Z^2 e^4}{\hbar \sqrt{\mu |E|}} = \sqrt{2} \left(n_u + \frac{|m| + 1}{2} \right).$$

С указанной точностью получаем:

$$\begin{aligned} & \frac{\mu e \mathcal{E}}{8\hbar^2} \int_{u_1}^{u_2} \frac{u^2 du}{\sqrt{-\frac{m^2}{4} + \alpha \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2} u - \frac{\mu |E|}{2\hbar^2} u^2}} = \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^4 \mathcal{E}}{\mu^2 e^5 Z^3} n^3 \left\{ 3 \left(n_u + \frac{|m| + 1}{2} \right)^2 - \frac{m^2}{4} \right\} \pi. \end{aligned} \quad (16.20)$$

Если характерной атомной длиной является боровский радиус, $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$, то естественной (атомной) единицей напряженности электрического поля принято считать величину $\mu^2 e^5 / \hbar^4$. Таким образом коэффициент $g = \frac{|e \mathcal{E}|}{(\mu^2 e^6 / \hbar^4)}$, стоящий множителем в (16.20), является ни чем иным, как величиной напряженности электрического поля, измеренной в атомных единицах. С учетом поправок, пропорциональных первой степени g , условия квантования (16.12) примут вид:

$$\left(-\frac{|m|}{2} + \alpha \frac{\mu Z e^2}{\hbar \sqrt{2\mu|E|}} + \frac{g}{2z^3} n^3 \left(3 \left(n_u + \frac{|m|+1}{2}\right)^2 - \frac{m^2}{4}\right)\right) \pi = \left(n_u + \frac{1}{2}\right) \pi. \quad (16.21)$$

$$\left(-\frac{|m|}{2} + (1 - \alpha) \frac{\mu Z e^2}{\hbar \sqrt{2\mu|E|}} + \frac{g}{2z^3} n^3 \left(3 \left(n_v + \frac{|m|+1}{2}\right)^2 - \frac{m^2}{4}\right)\right) \pi = \left(n_v + \frac{1}{2}\right) \pi.$$

Из (16.21) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\mu Z e^2}{\hbar \sqrt{2\mu|E|}} &= n + \frac{3}{2} \frac{g}{Z^3} n^3 \{(n_v - n_u)(n_v + n_u + |m| + 1)\} = \\ &= n + \frac{3}{2} \frac{g}{Z^3} n^4 (n_v - n_u), \end{aligned}$$

что приводит к следующему выражению для энергетического спектра:

$$E = \frac{\mu Z^2 e^4}{\hbar^2} \left(-\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2} \frac{g}{Z^3} n^4 (n_u - n_v)\right). \quad (16.22)$$

Из полученной формулы вытекает, что во внешнем электрическом поле вырождение энергетических уровней, существующее в водородоподобном атоме, частично снимается, так как в соответствии с (16.22) энергия зависит не только от главного квантового числа n , но и от другого квантового числа $\Delta n = n_u - n_v = -(n-1), -(n-2), \dots, -1, 0, 1, \dots, (n-1)$. В связи с частичным снятием вырождения спектральные линии водородоподобных атомов в присутствии электрического поля будут расщепляться. Это явление носит название эффекта Штарка. Следует отметить, что линейный по полю эффект Штарка свойственен лишь водородоподобным атомам. В многоэлектронных атомах линейный по полю эффект Штарка пропадает. Вычисления дают для них называемый квадратичным эффект Штарка, пропорциональный E^2 .

16.2. Атом в магнитном поле. Эффект Зеемана

Чтобы рассмотреть воздействие магнитного поля на атом, нужно включить в гамильтониан энергию электрона во внешнем магнитном поле \vec{B} :

$$\Delta E_H = -\vec{\mu} \vec{B}, \quad (16.23)$$

где $\vec{\mu} = \mu_0(\vec{l} + 2\vec{s})$ – магнитный момент электрона, являющийся суммой орбитального $\mu_0\vec{l}$ и спинового $2\mu_0\vec{s}$, а $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_0c}$ – магнетон Бора.

Энергию электрона в магнитном поле (16.23) необходимо сравнить с энергией спин-орбитального взаимодействия

$$\Delta E_{ls} = (1/2)m_0c^2(\alpha Z)^4n^{-4}(l(l + 1/2)(l + 1))^{-1} \cdot \vec{l}\vec{s}$$

которая обеспечивает связь между векторами \vec{l} и \vec{s} . Если $|\vec{\mu}\vec{B}|/\Delta E_{ls} \ll 1$, то магнитное поле не может нарушить связь векторов \vec{l} и \vec{s} . В таком случае поле считается слабым, а эффект Зеемана, как это будет видно из дальнейшего, будет сложным или аномальным. В противоположном случае $|\vec{\mu}\vec{B}|/\Delta E_{ls} \gg 1$, магнитное поле считается сильным, а эффект Зеемана будет простым или нормальным. В этом случае расщепление спектральной линии происходит на три компонента (нормальный Лоренцов триплет).

Рассмотрим аномальный эффект Зеемана, имеющий место в слабых магнитных полях (рис. 16.1). В этом случае векторы \vec{l} и \vec{s} образуют сумму

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}.$$

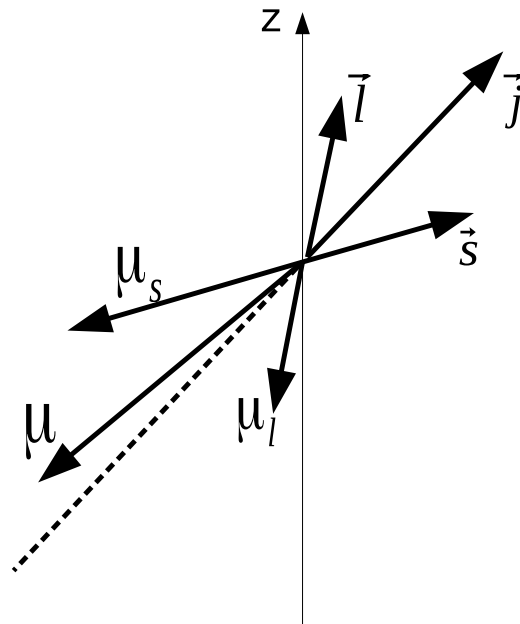


Рис. 16.1. Сложение орбитального и спиновых магнитных моментов электрона

Пусть внешнее магнитное поле направлено по оси z . Тогда параллелограмм векторов \vec{l} , \vec{s} и \vec{j} будет сохраняться, внешнее поле \vec{B} не может разорвать их связи

друг с другом и векторы \vec{l} и \vec{s} будут прецессировать вокруг вектора \vec{j} . Включение внешнего магнитного поля \vec{B} приведет к тому, что прецессирующий вокруг вектора \vec{j} векторы \vec{l} и \vec{s} будут медленно, как единое целое, прецессировать и вокруг оси z . Как известно, полный магнитный момент $\vec{\mu} = \mu_0\vec{l} + 2\mu_0\vec{s}$ не будет параллелен вектору \vec{j} .

При быстрой прецессии векторов \vec{l} и \vec{s} вокруг вектора \vec{j} будет прецессировать и вектор $\vec{\mu}$. Тогда для среднего по времени значения вектора $\vec{\mu}$ будем иметь

$$\bar{\vec{\mu}} = \bar{\mu}_{\parallel},$$

где $\bar{\mu}_{\parallel}$ – параллельное по отношению к вектору \vec{j} составляющая вектора $\vec{\mu}$:

$$\bar{\mu}_{\parallel} = \frac{(\vec{\mu}\vec{j})}{|\vec{j}|} \vec{j};$$

Величину наблюдаемого магнитного момента электрона $\bar{\mu}_{\parallel}$ легко найти с помощью векторной модели:

$$\bar{\mu}_{\parallel} = \mu_0 \frac{(\vec{l}\vec{j}) + 2(\vec{s}\vec{j})}{j(j+1)} \cdot \vec{j} = \mu_0 g \vec{j},$$

где

$$g = \frac{(\vec{l} + \vec{s}, \vec{j}) + (\vec{s}, \vec{j})}{j(j+1)} = 1 + \frac{(\vec{s}\vec{j})}{j(j+1)}$$

называется фактором Ланде. Найдя выражение $(\vec{s}\vec{j})$ с помощью векторной модели $\vec{l} = \vec{j} - \vec{s}$; $l(l+1) = j(j+1) + s(s+1) - 2(\vec{j}\vec{s})$, откуда

$$(\vec{j}\vec{s}) = \frac{1}{2}(j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)),$$

получим окончательное выражение для фактора Ланде

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (16.24)$$

Энергия электрона в магнитном поле ΔE_B будет равна:

$$\Delta E_B = -\mu_0 g (\vec{j}\vec{B}) = -\mu_0 g B m_j. \quad (16.25)$$

Здесь принято во внимание, что $\vec{j}\vec{B} = m_j B$, где

$$m_j = -j, -j+1, \dots, -1/2, +1/2, \dots, j$$

является магнитным квантовым числом и определяет величину проекции вектора \vec{j} на ось z .

Пусть в отсутствии магнитного поля ($B = 0$) энергии уровней, переходы между которыми дают рассматриваемую спектральную линию, E_1^0 и E_2^0 . Тогда частота этой линии по правилу частот Бора равна $\omega_{12}^0 = \frac{E_1^0 - E_2^0}{\hbar}$. В присутствии магнитного поля энергии этих уровней изменятся и будут равны с учетом (16.25)

$$E_1 = E_1^0 - \mu_0 B g_1 m_{j1} \quad \text{и} \quad E_2 = E_2^0 - \mu_0 B g_2 m_{j2}, \quad (16.26)$$

соответственно. Наблюдаемые в магнитном поле частоты (их будет несколько) находятся как

$$\omega = (E_1 - E_2)/\hbar = (E_1^0 - E_2^0)/\hbar - (\mu_0 B/\hbar)(g_1 m_{j1} - g_2 m_{j2}),$$

где $\Delta\omega = (\mu_0 B/\hbar)(g_1 m_{j1} - g_2 m_{j2})$ – смещение частот. Если мы найдем теперь смещение, выраженное в частотах Лармора ω_L :

$$\omega_L = \mu_0 B/\hbar = eB/2m_0c,$$

то получим формулу для аномального эффекта Зеемана:

$$\Delta\omega/\omega_L = (g_1 m_{j1} - g_2 m_{j2}); \Delta m_j = m_{j2} - m_{j1} = 0, \pm 1. \quad (16.27)$$

Как следует из формулы (16.27) картина расщепления в слабом магнитном поле может быть довольно сложной. Рассмотрим в качестве примера расщепление дублета $2p \rightarrow 2s$ в спектре лития. В результате тонкого взаимодействия уровень $2p$ разделяется на два уровня $2^2 p_{1/2}$ и $2^2 p_{3/2}$. Здесь уместно пояснить смысл дополнительных индексов к символу p . Верхний передний индекс дает мультиплетность терма, равную $2s + 1$. Для одноэлектронных термов $s = 1/2$, и мультиплетность равна двум.

Для многоэлектронных термов мультиплетности могут принимать другие значения. Нижний индекс непосредственно указывает значение квантового числа j , определяющего момент импульса электронной оболочки атома.

Таким образом в отсутствии магнитного поля мы имеем две близко расположенные линии (дублет) с частотами, определяющимися разностями энергий $2^2 p_{1/2} - 2^2 s_{1/2}$ и $2^2 p_{3/2} - 2^2 s_{1/2}$. В присутствии магнитного поля каждая из этих линий расщепится на несколько компонент. Величины смещенных частот могут быть найдены в соответствии с (16.27). Из рис. 16.2 видно, что первый компонент дублета расщепляется на 4 линии, а второй – на 6 линий, итого дублет в целом расщепится на 10 компонент.

Рассмотрим теперь, что будет происходить с эффектом Зеемана, если магнитное поле будет сильным

$$|\vec{\mu}\vec{B}|/\Delta E_{ls} \gg 1.$$

Тогда связь векторов \vec{l} и \vec{s} будет нарушаться, и вектор \vec{j} не будет образовываться, так как взаимодействие векторов \vec{l} и \vec{s} между собой будет значительно слабее их взаимодействия с магнитным полем. Следствием этого будет то, что каждый из векторов \vec{l} и \vec{s} будут прецессировать вокруг внешнего магнитного поля независимо. Тогда энергия электрона во внешнем магнитном поле будет равна:

$$\Delta E_B = -\vec{\mu}\vec{B} = -\mu_0(\vec{l}\vec{B} + 2\vec{s}\vec{B}) = -\mu_0 B(m_l + 2m_s).$$

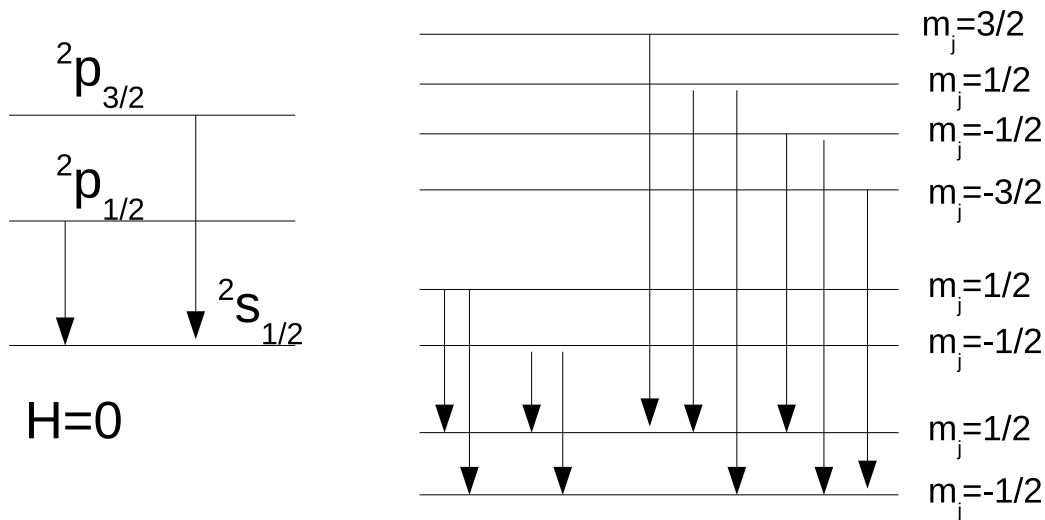


Рис. 16.2. Схема расщепления дублета лития в слабом магнитном поле

Здесь $m_l = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l + 1$ – прежнее магнитное квантовое число, $m_s = +1/2, -1/2$ – квантовое число, определяющее проекцию s на ось z . По той же схеме, что и в случае слабого магнитного поля, вычисляем разности частот смещенных значений

$$\Delta\omega/\omega_L = m_{l_1} - m_{l_2} + 2(m_{s_1} - m_{s_2}).$$

Если для магнитного квантового числа m_l правила отбора при оптических переходах прежние $\Delta m_l = m_{l_1} - m_{l_2} = 0, \pm 1$, то для квантового числа m_s правило отбора весьма жесткое $\Delta m_s = 0$. В соответствии с этим мы имеем

$$\Delta\omega/\omega_L = 0, \pm 1,$$

т.е. в сильных полях расщепление линии в магнитном поле будет происходить на три компоненты (нормальный лоренцов триплет):

$$\Delta\omega = 0, \pm\omega_L.$$

В 1913–1914 годах Пашеном и Баком был обнаружен эффект превращения аномального (сложного) эффекта Зеемана в нормальный (простой) с ростом величины магнитного поля B . Этот эффект носит название эффекта Пашена-Бака.

17. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ СИСТЕМЫ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЧАСТИЦ. ФЕРМИОНЫ И БОЗОНЫ. ПРИНЦИП ПАУЛИ ДЛЯ ФЕРМИОНОВ

Рассмотрим проблему многих тождественных частиц в квантовой механике. Пусть волновая функция системы тождественных частиц есть

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_N). \quad (17.1)$$

Здесь \vec{r}_i – совокупность всех переменных, полностью описывающих поведение частицы. Так, в случае, если рассматриваемой частицей является электрон, $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, где (x_i, y_i, z_i) – пространственные координаты электрона, а α_i – его спиновая переменная. В квантовой механике, в отличие от классической, все тождественные частицы принципиально неразличимы. Мы не можем пометить какую-либо частицу, как это можно себе представить в классической механике, и следить за движением выделенной частицы. Это приводит к очень важному следствию. Действительно, поскольку частицы неразличимы, то, переставив координаты i -ой и j -ой части, мы получим фактически то же состояние, волновая функция (17.1) при замене аргументов местами должна приобрести фазовый множитель по модулю равный единице (така как $|\psi|^2$ должен сохранять свою величину). Если мы введем оператор перестановки координат i и k частицы \hat{P}_{ik} , то на основании вышесказанного

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ik}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_N) &= \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_N) = \\ &= e^{i\alpha}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_N). \end{aligned}$$

Применяя еще раз оператор \hat{P}_{ik} получаем

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ik}\hat{P}_{ik}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) &= \\ = e^{2i\alpha}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_N) &= \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_N). \end{aligned}$$

Из последнего равенства следует, что $e^{2i\alpha} = +1$, что дает два значения для $e^{i\alpha}$: $e^{i\alpha} = \pm 1$. Следовательно, волновая функция системы тождественных частиц может либо менять знак (т.е. быть антисимметричной) при перестановке любой пары частиц, либо не менять знак (т.е. быть симметричной) при перестановке координат любой пары частиц. Это свойство волновой функции быть симметричной или антисимметричной является интегралом движения. Поэтому все системы

тождественных частиц в квантовой механике могут описываться либо антисимметричной, либо симметричной волновой функцией. Частицы, описываемые антисимметричными волновыми функциями, называются частицами Ферми – Дирака (фермионами) и подчиняются статистике Ферми. К ним относятся частицы с полуцелым спином – электроны, протоны, нейтроны и др. Частицы, описываемые симметричными волновыми функциями, называются частицами Бозе – Эйнштейна (бозонами) и подчиняются статистике Бозе. К этим частицам относятся частицы, имеющие целочисленный спин – фотоны, мезоны.

Для частиц, подчиняющихся статистике Ферми (фермионов), справедлив принцип Паули: в любом квантовомеханическом состоянии может находиться не более одной частицы. Квантовомеханическое состояние определяется полным набором квантовых чисел. Так, например, в важном для нас частном случае электрона, находящегося в атоме, таким набором является четверка квантовых чисел n, l, m_l, m_s . Следовательно, для электронов в атоме принцип Паули утверждает, что не может быть двух электронов в атоме, обладающих одинаковой четверкой квантовых чисел n, l, m_l, m_s .

Для системы N невзаимодействующих фермионов справедливость принципа Паули может быть легко проиллюстрирована. Как известно, система N невзаимодействующих частиц описывается аддитивным гамильтонианом:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (17.2)$$

причем

$$\hat{H}\psi = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i, \quad (17.3)$$

а H_i – гамильтониан i -ой частицы. Поскольку переменные в уравнении (17.2) разделяются, то в качестве решения (17.2) можно взять произведение одноэлектронных функций:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N), \quad (17.4)$$

где $\psi_i(\vec{r}_i)$ – волновая функция, являющаяся решением одноэлектронной задачи

$$\hat{H}_i\psi_i(\vec{r}_i) = E_i\psi_i(\vec{r}_i). \quad (17.5)$$

Однако, функция (17.4) не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к волновой функции, описывающей систему тождественных невзаимодействующих фермионов – она не антисимметрична (впрочем, она не является и симметричной) относительно перестановки аргумента любой пары частиц. Правильную антисимметричную комбинацию произведения волновых функций $\psi_i(\vec{r}_i)$ можно получить, если сконструировать из всевозможных произведений одночастичных электронных функций линейную комбинацию, содержащую всевозможные произведения типа (17.4), в которых совершены перестановки любых пар аргументов функций ψ_i . Знаки у слагаемых в правильной линейной комбинации произведения ψ -функций нужно выбирать таким образом, чтобы итоговая функция была антисимметрична относительно перестановки аргументов любой пары электронов. Как было показано Слестером, искомая волновая функция системы N невзаимодействующих фермионов (в нашем случае электронов) может быть записана в виде детерминанта:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_i) & \dots & \psi_1(\vec{r}_k) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_i) & \dots & \psi_2(\vec{r}_k) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ & & \dots & & & & & \\ \psi_i(\vec{r}_1) & \psi_i(\vec{r}_2) & \dots & \psi_i(\vec{r}_i) & \dots & \psi_i(\vec{r}_k) & \dots & \psi_i(\vec{r}_N) \\ & & \dots & & & & & \\ \psi_k(\vec{r}_1) & \psi_k(\vec{r}_2) & \dots & \psi_k(\vec{r}_i) & \dots & \psi_k(\vec{r}_k) & \dots & \psi_k(\vec{r}_N) \\ & & \dots & & & & & \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_i) & \dots & \psi_N(\vec{r}_k) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (17.6)$$

Легко поверить, что если поменять местами аргументы \vec{r}_i и \vec{r}_k , то это будет равносильно тому, что в детерминанте (17.6) поменять местами i -ю и k -ю колонки, что приведет к изменению знака детерминанта. Следовательно, волновая функция (17.6) действительно является правильной (антисимметричной) волновой функцией системы N невзаимодействующих частиц. Отметим, что индексы i у волновых функций $\psi_i(\vec{r}_k)$ представляют собой полный набор квантовых чисел, в котором может находиться электрон. В случае атома, например, $i = (n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i})$. Индексы же (k) у аргументов являются номерами электронов, из которых строится многоэлектронное состояние. Тогда сразу станет понятным, почему в одно и то же состояние нельзя поместить два электрона. Действительно, пусть (от противного)

два электрона i -й и k -й, например, находятся в одном и том же состоянии. Это означает, что i -я и k -я строки детерминанта (17.6) будут одинаковыми, так как наборы индексов волновых функций $i = (n_i, l_i, m_{li}, m_{si})$ и $k = (n_k, l_k, m_{lk}, m_{sk})$ будут полностью совпадать. Но по свойству свойству детерминанта, волновая функция (17.6) в этом случае тождественно равна нулю. Следовательно, такого состояния, при котором два электрона находились бы одним и тем же квантовом состоянии, не существует.

18. АТОМ ГЕЛИЯ

Атом гелия представляет собой систему, состоящую из ядра (альфа-частица) с зарядом $Q = +2|e|$ и двух электронов. Считая ядро атома гелия неподвижным, можем записать гамильтониан для атома гелия:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (18.1)$$

Здесь первое и второе слагаемые есть кинетические энергии первого и второго электронов, третье и четвертое – потенциальные энергии первого и второго электронов в поле ядра, и последнее слагаемое – потенциальная энергия отталкивания электронов, r_1 и r_2 – радиус-векторы первого и второго электронов соответственно, индексы 1 и 2 у операторов Лапласа означают, что производные нужно брать по координатам 1-го и 2-го электронов, ядро атома гелия находится в начале координат. Нам предстоит решать уравнение Шредингера

$$H\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = E\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2), \quad (18.2)$$

где $\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ – волновая функция системы двух электронов, $\vec{R}_1 = (\vec{r}_1, \alpha_1)$, $\vec{R}_2 = (\vec{r}_2, \alpha_2)$ – совокупности пространственных и спиновых координат 1-го и 2-го электронов соответственно. Решение уравнения (18.2) в нулевом приближении можно легко построить, пренебрегая энергией взаимодействия между электронами $e^2/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, так как тогда гамильтониан в нулевом приближении H_0 становится аддитивным:

$$\hat{H}_0 = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_1 - \frac{2e^2}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_2 - \frac{2e^2}{r_2} \right). \quad (18.3)$$

Тогда, в соответствии с методом разделения переменных $\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ может быть представлена в виде антисимметричной по отношению к перестановке координат \vec{v}_1 и \vec{v}_2 суммы произведений электронных функций. Так как гамильтониан (18.1) не содержит спиновых операторов, то волновая функция $\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ в общем случае может быть представлена в виде произведения координатной волновой функции на спиновую:

$$\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Phi(\alpha_1, \alpha_2), \quad (18.4)$$

где мы для обозначения координатной волновой функции использовали тот же символ Ψ , что и для полной волновой функции. Тогда для построения антисимметричной полной волновой функции мы имеем две возможности:

$$\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \begin{cases} \psi_{\text{антисимм}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Phi_{\text{симм}}(\alpha_1, \alpha_2), \\ \psi_{\text{симм}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Phi_{\text{антисимм}}(\alpha_1, \alpha_2). \end{cases} \quad (18.5)$$

Рассмотрим подробнее, какие симметричные и антисимметричные комбинации спиновых волновых функций мы можем сконструировать. Симметричные комбинации можно предложить три:

$$\Phi_{\text{симм}}^{1,2,3}(\alpha_1, \alpha_2) = \begin{cases} \varphi_{\uparrow}(\alpha_1)\varphi_{\uparrow}(\alpha_2), \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{\uparrow}(\alpha_1)\varphi_{\downarrow}(\alpha_2) + \varphi_{\uparrow}(\alpha_2)\varphi_{\downarrow}(\alpha_1)), \\ \varphi_{\downarrow}(\alpha_1)\varphi_{\downarrow}(\alpha_2). \end{cases} \quad (18.6)$$

Здесь индексы \uparrow и \downarrow у одноэлектронных спиновых функций $\varphi(\alpha)$ указывают на значения квантовых чисел m_s – проекций спинов электронов. Значку \uparrow соответствует проекция $m_s = +1/2$, а значку \downarrow – проекция $m_s = -1/2$. Смысл первой комбинации понятен – она описывает двухэлектронную систему, каждая из которых имеет проекцию спина на ось z , равную $+1/2$. Сумма спинов электронов в этом состоянии равна векторной сумме $\vec{s} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$, где $s = 1$, проекция суммарного спина на ось z равна $m_s = +1$. Аналогично можно истолковать и третью комбинацию спиновых функций – она описываемую систему электронов, каждый из которых имеет проекцию спина, равную $-1/2$, суммарная проекция спина этой системы на ось z равна $m_s = -1$.

Вторая комбинация спиновых функций описывает систему двух электронов, из которых один имеет проекцию спина на ось z , равную $+1/2$, а второй – проекцию, равную $-1/2$. Суммарная проекция спина на ось z в этом состоянии $m_s = 0$, однако квантовое число полного спина $s = 1$. Таким образом, три функции (18.6) описывают двухэлектронное состояние с полным спином $s = 1$ и с тремя возможными проекциями этой системы на ось z : $m_s = +1, 0, -1$. Это так называемое триплетное состояние системы из двух электронов.

Рассмотрим теперь антисимметричную функцию комбинацию спиновых функций. Это будет единственная возможная комбинация

$$\Phi_{\text{антисимм}}(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{\uparrow}(\alpha_1)\varphi_{\downarrow}(\alpha_2) - \varphi_{\uparrow}(\alpha_2)\varphi_{\downarrow}(\alpha_1)). \quad (18.7)$$

Это волновая функция описывает так называемое синглетное состояние двух-электронной системы, в котором спины электронов противоположны, а их векторная сумма $\vec{s} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 = 0$. Следовательно, квантовое число $s = 0$ и $m_s = 0$.

Как следует из гамильтониана (18.3), энергии триплетных и синглетных состояний в нулевом приближении будут одинаковыми и равны сумме энергий двух водородоподобных атомов с $Z = 2$:

$$E_{0,1,2,3}^0 = E^0 = -\frac{1}{2}m_0c^2(\alpha Z)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (18.8)$$

Этот результат следует из приведенного ранее рассмотрения задачи о водородоподобном атоме, см. п. 9-10. Здесь мы еще раз встречаемся с вырождением состояний, на этот раз вырождение состояний происходит вследствие принципа тождественности (неразличимости) частиц. Такое вырождение называется обменным. Учет взаимодействия между электронами $H_{\text{вз}} = e^2/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ приводит к частичному снятию обменного вырождения, энергия триплетных состояний $E_{1,2,3}$ и синглетного состояния E_0 будут различны.

Координатные волновые функции, соответствующие триплетному и синглетному состояниям, можно сконструировать следующим образом:

$$\psi^{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \pm \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)), \quad (18.9)$$

причем знак плюс соответствует синглетному состоянию, а знак минус триплетному, как это следует из (18.5) и (18.6). Тогда полная энергия атома гелия будет равна:

$$E^{\pm} = E^0 + \int (\psi^{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2))^* \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi^{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (18.10)$$

Вычислим энергию взаимодействия электронов ΔE^{\pm} :

$$\Delta E^{\pm} = \int (\psi^{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2))^* \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi^{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (18.11)$$

Подставив выражение для $\psi^{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ получим:

$$\Delta E^{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \right.$$

$$\begin{aligned} & \pm \int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \pm \\ & \pm \int \psi_2^*(\vec{r}_1)\psi_1^*(\vec{r}_2)\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 + \\ & + \left. \int \psi_1^*(\vec{r}_2)\psi_2^*(\vec{r}_1)\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \right\}. \end{aligned}$$

Если в третьем и четвертом слагаемом произвести замену переменных интегрирования $\vec{r}_1 \Leftrightarrow \vec{r}_2$, от которых определенные интегралы не зависят, то окажется, что третий интеграл будет равен второму, а четвертый – первому:

$$\begin{aligned} \Delta E^\pm &= \int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \pm \\ & \int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (18.12)$$

Следовательно, добавочная энергия ΔE^\pm к невозмущенной E^0 равна сумме (разности) двух слагаемых:

$$C = e^2 \int \frac{|\psi_1(\vec{r}_1)|^2|\psi_2(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \quad (18.13)$$

и

$$A = e^2 \int \frac{\psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}d\vec{r}_1d\vec{r}_2, \quad (18.14)$$

$$\Delta E^\pm = C \pm A. \quad (18.15)$$

Смысл первого слагаемого ясен – это энергия кулоновского отталкивания двух электронов, распределенных в пространстве с плотностью заряда $\rho_1 = e|\psi_1(\vec{r}_1)|^2$ и $\rho_2 = e|\psi_2(\vec{r}_2)|^2$. Второе слагаемое не имеет столь наглядного смысла. Оно тоже представляет часть кулоновского взаимодействия электронов, которая называется обменной энергией. В задаче об атоме гелия знак интеграла $A > 0$.

Таким образом, мы получили для энергии атома гелия:

$$E^\pm = E^0 + C \pm A, \quad (18.16)$$

причем верхний знак соответствует синглетному состоянию (парагелий) нижний – триплетному (ортогелий). Мы видим (рис. 18.1), что учет взаимодействия электронов привел к частичному снятию обменного вырождения. Первоначальный четырехкратно вырожденный уровень расщепился на невырожденный синглет и трех-

кратно вырожденный триплет, причем энергия триплета ниже, чем энергия синглета на величину $2A$.

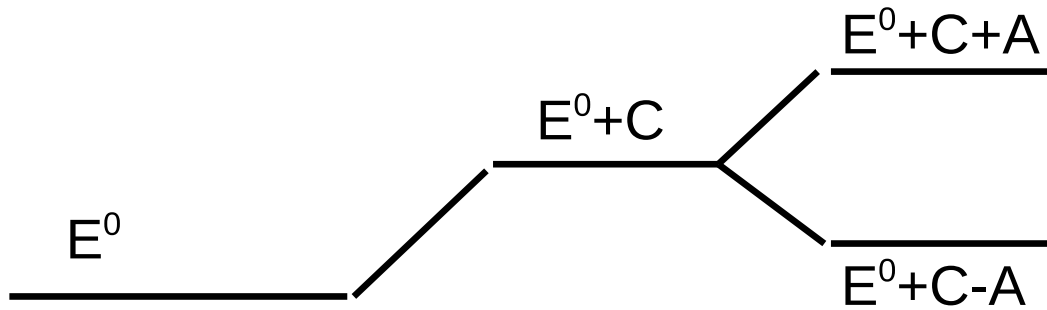


Рис. 18.1. Качественная схема энергетического уровня для гелия

Однако наинизший энергетический уровень гелия – синглет. Действительно, если первый электрон в атоме гелия занимает наинизшее состояние с квантовыми числами, равными $n_1 = 1, l_1 = 0, m_{l_1} = 0, m_{s_1} = +1/2$, то второй электрон, занимая наинизшее состояние, по принципу Паули должен занять состояние, отличающееся хотя бы одним из этой четверки квантовым числом: $n_1 = 1, l_2 = 0, m_{l_2} = 0, m_{s_2} = -1/2$. Суммарный спин такого состояния $\vec{s} = 0$ (парагелий).

Следует упомянуть еще об одном обстоятельстве. Спектроскописты заметили, что оптические переходы в гелии происходят лишь с синглетных уровней на синглетные и с триплетных на триплетные. Даже существовала версия о том, что существуют разные химические вещества – орто- и парагелий. Как будто бы выполняется принцип запрета интеркомбинаций, запрещающий совершение оптических переходов с синглетных уровней на триплетные и наоборот – с триплетных уровней на синглетные. Этот запрет, накладываемый на оптические переходы с ортогелиевых состояний на парагелиевые и обратно, легко понять. Вычислим матричный элемент вероятности перехода с ортогелиевого на парагелиевое состояние

$$\vec{d} = e \int \psi^{+*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)\psi^{-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2.$$

Производя в определенном интеграле замену переменных $\vec{r}_1 \Leftrightarrow \vec{r}_2$ от чего величина интеграла не должна зависеть, имеем:

$$\psi^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2); \quad \psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi^-(\vec{r}_2, \vec{r}_1),$$

что дает $\vec{d} = -\vec{d}$, следовательно, матричный элемент вероятности перехода равен нулю, а соответствующий оптический переход (интеркомбинация) запрещен.

19. МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Рассмотрим теперь, как происходит образование молекулы водорода H_2 из двух атомов водорода. Здесь мы имеем случай так называемой ковалентной связи.

Молекула водорода представляет собой систему из четырех тел – два протона и два электрона. В целях упрощения будем считать протоны неподвижными, а расстояние между ними фиксированным. Такое приближение имеет определенный смысл, так как протоны в 2000 раз массивнее электронов, и в первом приближении их можно считать неподвижными. Это приближение носит название адиабатического приближения.

Пусть \vec{R}_1 и \vec{R}_2 – радиус-векторы первого и второго протонов, \vec{r}_1 и \vec{r}_2 – радиус-векторы первого и второго электронов (рис. 19.1).

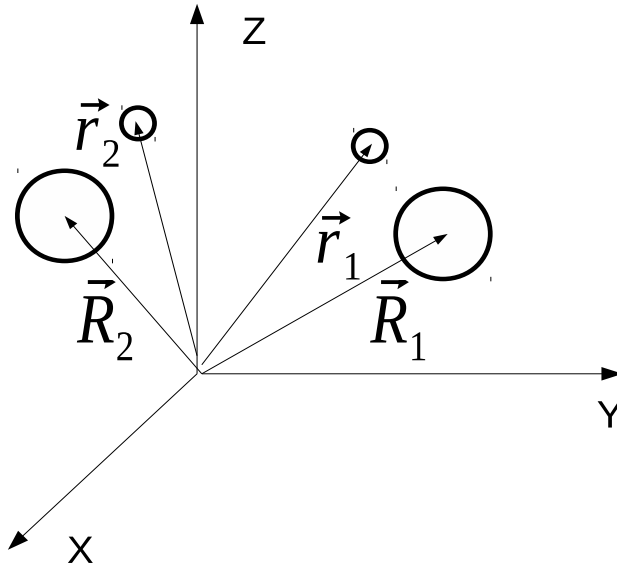


Рис. 19.1. Молекула водорода

В нашем приближении гамильтониан рассматриваемой системы примет вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}. \quad (19.1)$$

Здесь первые два слагаемых – операторы кинетической энергии первого и второго электронов, третье и четвертое слагаемые – потенциальные энергии взаи-

модействия электронов со «своими» протонами, пятое и шестое слагаемые – потенциальные энергии взаимодействия электронов с чужими протонами, седьмое слагаемое – потенциальная энергия отталкивания электронов. Последнее слагаемое представляет собой потенциальную энергию отталкивания двух протонов.

Из общих соображений ясно, что энергия такой системы будет зависеть от $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ как от параметра.

Будем решать задачу по теории возмущений. Разобьем гамильтониан H на две части – невозмущенный гамильтониан H_0 и возмущение $H_{\text{воз}}$, где

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_1 - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} - \frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|}, \quad (19.2)$$

$$H_{\text{воз}} = -\frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{R}_2 - \vec{r}_1|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{R}. \quad (19.3)$$

Из вида гамильтониана \hat{H}_0 следует, что он аддитивен, так как H_0 является суммой гамильтонианов двух невзаимодействующих друг с другом атомов водорода. Следовательно, энергия в нулевом приближении E_0 равна сумме энергий атомов водорода

$$E_0 = -\frac{1}{2}(m_0c^2)\alpha^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (19.4)$$

В качестве волновой функции нулевого приближения в соответствии с задачей об атоме гелия (см. п. 18) выбрать симметричные и антисимметричные комбинации электронных волновых функций:

$$\psi^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N\{\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \pm \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)\}, \quad (19.5)$$

где N – нормировочный множитель. Симметричная волновая функция ψ^+ соответствует синглетному состоянию электронов, а антисимметричная функция ψ^- – триплетному. Определим сначала нормировочный множитель

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi^{\pm*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\psi^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \\ &= N^2 \left\{ \int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \pm \right. \\ &\quad \pm \int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \pm \\ &\quad \left. \pm \int \psi_2^*(\vec{r}_1)\psi_1^*(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 + \right. \\ &\quad \left. \pm \int \psi_2^*(\vec{r}_1)\psi_1^*(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \right\} \end{aligned}$$

$$+ \left. \int \psi_2^*(\vec{r}_1)\psi_1^*(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \right\} .$$

Если произвести замену $\vec{r}_1 \rightleftharpoons \vec{r}_2$ в третьем и втором интегралах, то они превратятся во второй и первый соответственно. Тогда

$$\begin{aligned} 1 &= 2N^2 \left\{ \int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \right\} \\ &= 2N^2 \{1 \pm |s_{12}|^2\} , \end{aligned}$$

так как

$$\begin{aligned} &\int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 = \\ &= \int |\psi_1(\vec{r}_1)|^2d\vec{r}_1 \cdot \int |\psi_2(\vec{r}_2)|^2d\vec{r}_2 = 1 , \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} &\int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 = \\ &= \int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 \int \psi_2^*(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_2)d\vec{r}_2 = \\ &= s_{12} \cdot s_{12}^* = |s_{12}|^2 , \end{aligned}$$

где мы обозначили через s_{12} интеграл перекрывания волновых функций электронов атомов водорода

$$s_{12} = \int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 .$$

Следовательно, нормировочный множитель N^\pm равен

$$N^\pm = \{2(1 \pm |s_{12}|^2)\}^{-1/2} .$$

Таким образом волновая функция (19.5) принимает вид:

$$\psi^\pm = \{2(1 \pm |s_{12}|^2)\}^{-1/2} \{\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \pm \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)\} . \quad (19.6)$$

Вычислим теперь добавочную энергию двух атомов водорода, обусловленную оператором $H_{\text{вoз}}$ (19.3)

$$\Delta E^\pm = \int \psi^{\pm*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\hat{H}_{\text{вoз}}\psi^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 =$$

$$\begin{aligned}
&= \left\{ 2(1 \pm |s_{12}|^2) \right\}^{-1} \left\{ \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \hat{H}_{\text{Воз}} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \right. \\
&\quad \pm \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \hat{H}_{\text{Воз}} \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \\
&\quad \pm \int \psi_2^*(\vec{r}_1) \psi_1^*(\vec{r}_2) \hat{H}_{\text{Воз}} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\
&\quad \left. + \int \psi_2^*(\vec{r}_1) \psi_1^*(\vec{r}_2) \hat{H}_{\text{Воз}} \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\}.
\end{aligned}$$

Опять-таки замена переменных в третьем и четвертом интегралах $\vec{r}_1 \Leftrightarrow \vec{r}_2$, оставляющая неизменным оператор $\hat{H}_{\text{Воз}}$, превращает третий интеграл во второй, а четвертый - в первый. В результате замены имеем:

$$\begin{aligned}
\Delta E^\pm &= \left\{ 2(1 \pm |s_{12}|^2) \right\}^{-1} \cdot 2 \left\{ \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \hat{H}_{\text{Воз}} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \right. \\
&\quad \left. \pm \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \hat{H}_{\text{Воз}} \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\}.
\end{aligned}$$

Вводя обозначения

$$\begin{aligned}
C &= \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \hat{H}_{\text{Воз}} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\
&= \left\{ e^2 \int \frac{\psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right.
\end{aligned} \tag{19.7}$$

$$\left. - e^2 \int \frac{\psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_1)}{|\vec{R}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 - e^2 \int \frac{\psi_2^*(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_2)}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + \frac{e^2}{R} \right\},$$

$$\begin{aligned}
A &= \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \hat{H}_{\text{Воз}} \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\
&= \left\{ e^2 \int \frac{\psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right.
\end{aligned} \tag{19.8}$$

$$\left. - e^2 s_{12} \int \frac{\psi_2^*(\vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_2)}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 - e^2 s_{12}^* \int \frac{\psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_1)}{|\vec{R}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 + e^2 \frac{|s_{12}|^2}{R} \right\},$$

получаем:

$$\Delta E^\pm = (C \pm A) / (1 \pm |S_{12}|^2). \tag{19.9}$$

Так же как и в задаче об атоме гелия, можно интерпретировать интеграл C как кулоновскую энергию взаимодействия двух атомов водорода. Этот интеграл равен сумме четырех кулоновских энергий: энергии отталкивания электронных

облаков атомов водорода, энергии притяжения первого электрона ко второму ядру, энергии притяжения второго электрона к первому ядру и энергии отталкивания протонов. Интеграл A имеет тоже кулоновский характер взаимодействия, но не может быть интерпретирован так же просто, как интеграл C . Он представляет собой обменное взаимодействие двух атомов водорода. Непосредственное вычисление интегралов C и A , которое здесь, однако, не может быть приведено ввиду его громоздкости, дает следующий результат. Величина интегралов C и A зависит от расстояния между протонами R . Интеграл $A < 0$, интеграл C тоже отрицателен и в области некоторых R по модулю меньше A : $|C| < |A|$. Тогда для синглетных состояний мы имеем:

$$\Delta E^+ = (C + A)/(1 + |s_{12}|^2) < 0, \quad (19.10)$$

т.е. образование молекулы водорода энергетически выгодно. Для триплетных состояний

$$\Delta E^- = (C - A)/(1 - |s_{12}|^2) > 0, \quad (19.11)$$

и образование молекулы водорода энергетически невыгодно. Графики зависимости ΔE^\pm от расстояния R приведены на рис. 19.2. Непосредственные расчеты показывают, что кривая $\Delta E^+(R)$ имеет минимум при расстоянии $R_0 = 0,77 \cdot 10^{-8}$ см, что близко к экспериментальному значению расстояния в молекуле водорода, равному $0,741 \cdot 10^{-8}$ см.

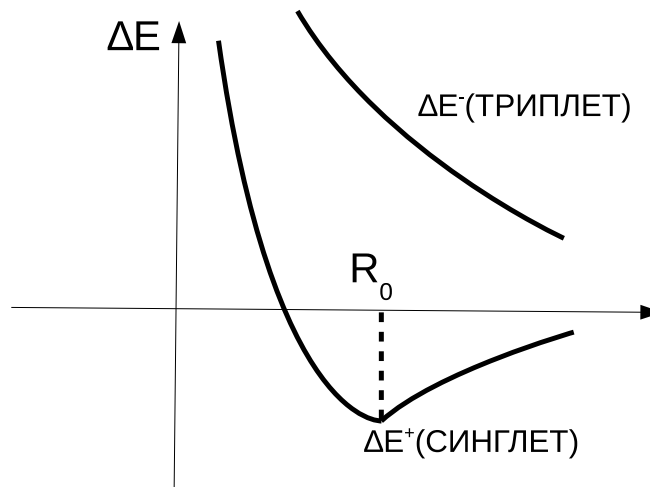


Рис. 19.2. Зависимость добавочной энергии от расстояния

Таким образом, мы видим, что два атома водорода, спины электронов которых направлены противоположно друг к другу, образуют молекулу H_2 , атомы же водорода, спины электронов которых параллельны, молекулы не образуют.

В квантовой механике находят свое отражение теория ковалентной связи и такое понятие как валентность. Что такое валентность согласно квантовой механике? Что означает та черточка, которую изображают химики в структурной формуле молекулы водорода $H - H$? С точки зрения квантовой механики, эта черточка есть мостик электронной плотности, образованный волновыми функциями двух электронов с антипараллельными спинами. Отсюда возникло понятие в квантовой химии – связующие состояния. Электроны с параллельными спинами отталкиваются, такие состояния называются разрыхляющими состояниями. Здесь же мы встречаемся с понятиями обменного взаимодействия, обменной энергии, обменного интеграла. Это понятие играет фундаментальную роль в теории ферромагнетизма. Если знак обменного интеграла отрицателен, то это способствует антипараллельной ориентации спинов электронов (а, следовательно, и магнитных моментов). Следовательно, отрицательный знак обменного интеграла способствует антиферромагнитному упорядочению спинов (магнитных моментов) атомов. И, наоборот, положительный знак обменного интеграла способствует ферромагнитному упорядочению спинов (магнитных моментов) атомов.

20. ЭЛЕКТРОН В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОЛЕ

Рассмотрим одномерную задачу о поведении электрона в периодическом потенциальном поле $U(x)$. Решение задачи будем конструировать согласно методу сильной связи из «атомных» волновых функций:

$$\varphi_n(x), \quad (n = 1, 2, \dots, N),$$

где N – число атомов в основной области, протяженность которой $L = na$, где a – размер «атомной» ячейки.

«Атомные» волновые функции удовлетворяют уравнению Шредингера в «своей» ячейке:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\right)\varphi_n'' + U(x)\varphi_n(x) = \varepsilon\varphi_n(x), \quad c_n \leq x \leq c_{n+1} \quad (20.1)$$

и пренебрежимо малы за ее пределами. В соответствии с нормировкой волновой функции (6.8), в квазиклассическом приближении:

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} 0, & x < c_n \\ \sqrt{\frac{\omega_n}{2\pi|v_n(x)|}} \exp\left\{-\int_x^{a_n} |k(x)|dx\right\}, & c_n \leq x < a_n \\ \sqrt{\frac{2\omega_n}{\pi|v_n(x)|}} \cos\left\{\int_{a_n}^x |k(x)|dx - \frac{\pi}{4}\right\}, & a_n < x < b_n \\ \sqrt{\frac{\omega_n}{2\pi|v_n(x)|}} \exp\left\{-\int_{b_n}^x |k(x)|dx\right\}, & b_n \leq x < c_{n+1} \\ 0, & x \geq c_{n+1}. \end{cases} \quad (20.2)$$

Здесь ω_n – частота периодического движения, определяемая соотношением (см. рис. 20.1),

$$\omega_n = \frac{\pi}{\int_a^b \frac{1}{v(x)} dx}. \quad (20.3)$$

Волновые функции кристалла $\psi_m(x)$ являются блоховскими суммами «атомных» функций:

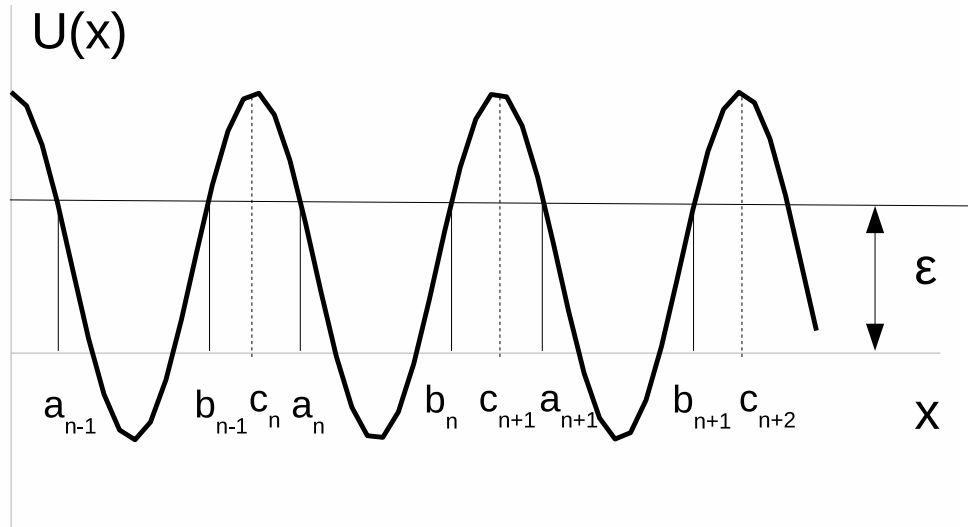


Рис. 20.1. Электрон в периодическом потенциальном поле $U(x)$. c_{n-1}, c_n, c_{n+1} – границы ячеек, $a_{n-1}, b_{n-1}; a_n, b_n; a_{n+1}, b_{n+1}$ – классические точки остановки электронов, движение которых описывается «атомными» волновыми функциями $\varphi_{n-1}(x), \varphi_n(x), \varphi_{n+1}(x)$

$$\psi_m(x) = N^{-1/2} \sum_{n=1}^N e^{ik_m n a} \varphi_n(x), \quad (20.4)$$

где $k_m = \frac{2\pi}{Na} m = \frac{2\pi}{L} m$, и удовлетворяют уравнению Шредингера во всей основной области, $c_0 \leq x \leq c_N$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \psi_m''(x) + U(x) \psi_m(x) = E_m \psi_m(x). \quad (20.5)$$

При этом будем считать, что выполняется периодическое условие Борна-фон Кармана:

$$\psi_m(x + La) = \psi_m(x).$$

Для нахождения энергии E_m помножим уравнение (20.1) на $\psi_m(x)$, а уравнение (20.4) – на $\varphi_n(x)$ и вычтем из первого уравнения второе, предварительно проинтегрировав их по всему пространству (основной области). Так как под интегралом стоит функция (20.2), то интеграл фактически берется лишь по интервалу $c_n \leq x \leq c_{n+1}$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\right) \int (\psi_m''(x) \varphi_n(x) - \varphi_n''(x) \psi_m(x)) dx = (E_m - \varepsilon) \int \psi_m(x) \varphi_n(x) dx.$$

Используя выражение для $\psi_m(x)$ (20.4) и проводя интегрирование левой части, имеем:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\right)(\psi'_m(x)\varphi_n(x) - \varphi'_n(x)\psi_m(x))\Big|_{c_n}^{c_{n+1}} = (E_m - \varepsilon)N^{-1/2}e^{ik_mna}.$$

Рассмотрим подробнее левую часть полученного равенства:

$$\begin{aligned} &\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\right)(\psi'_m(c_{n+1})\varphi_n(c_{n+1}) - \varphi'_n(c_{n+1})\psi_m(c_{n+1}) - \psi'_m(c_n)\varphi_n(c_n) + \varphi'_n(c_n)\psi_m(c_n)) = \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\right)\frac{1}{\sqrt{N}}e^{ik_mna}\{\varphi'_n(c_{n+1})\varphi_n(c_{n+1}) + \varphi'_{n+1}(c_{n+1})\varphi_n(c_{n+1})e^{ik_ma} - \\ &- \varphi'_n(c_{n+1})\varphi_n(c_{n+1}) - \varphi'_n(c_{n+1})\varphi_{n+1}(c_{n+1})e^{ik_ma} - \varphi'_n(c_n)\varphi_n(c_n) - \varphi'_{n-1}(c_n)\varphi_n(c_n)e^{-ik_ma} + \\ &+ \varphi'_n(c_n)\varphi_n(c_n) + \varphi'_n(c_n)\varphi_{n-1}(c_n)e^{-ik_ma}\} = \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\right)\frac{1}{\sqrt{N}}e^{ik_mna}\{(\varphi'_{n+1}(c_{n+1})\varphi_n(c_{n+1}) - \varphi'_n(c_{n+1})\varphi_{n+1}(c_{n+1}))e^{ik_ma} + \\ &+ (\varphi'_n(c_n)\varphi_{n-1}(c_n) - \varphi'_{n-1}(c_n)\varphi_n(c_n))e^{-ik_ma}\}. \end{aligned}$$

Согласно (20.2),

$$\varphi'_{n+1}(c_{n+1}) = |k(c_{n+1})|\varphi_{n+1}(c_{n+1})$$

$$\varphi'_n(c_{n+1}) = -|k(c_{n+1})|\varphi_n(c_{n+1})$$

$$\varphi'_n(c_n) = |k(c_n)|\varphi_n(c_n)$$

$$\varphi'_{n-1}(c_n) = -|k(c_n)|\varphi_{n-1}(c_n)$$

Следовательно:

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2m_0}\{2|k(c_{n+1})|\varphi_{n+1}(c_{n+1})\varphi_n(c_{n+1})e^{ik_ma} + \\ &+ 2|k(c_n)|\varphi_n(c_n)\varphi_{n-1}(c_n)e^{-ik_ma}\} = E_m - \varepsilon. \end{aligned}$$

В силу периодичности свойств кристалла,

$$|k(c_n)| = |k(c_{n+1})|; \quad \varphi_n(c_n)\varphi_{n-1}(c_n) = \varphi_{n+1}(c_{n+1})\varphi_n(c_{n+1}).$$

Используя последние соотношения, имеем:

$$E_m = \varepsilon - \frac{\hbar^2}{m_0} \cdot 2|k(c_n)|\varphi_{n+1}(c_{n+1})\varphi_n(c_{n+1}) \cos k_ma. \quad (20.6)$$

Или, подставляя выражения для волновой функции (20.2):

$$E_m = \varepsilon - \frac{\hbar\omega}{\pi} \exp \left\{ - \int_{b_n}^{a_{n+1}} |k(x)| dx \right\} \cos k_m a, m = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (20.7)$$

Таким образом, каждый «атомный» уровень ε при объединении N атомов в линейную цепочку расщепляется в полосу (рис. 20.2), состоящую из N уровней.

Ширина полосы ΔE равна

$$\Delta E = \frac{2\hbar\omega_n}{\pi} \exp \left\{ - \int_{b_n}^{a_{n+1}} |k(x)| dx \right\}. \quad (20.8)$$

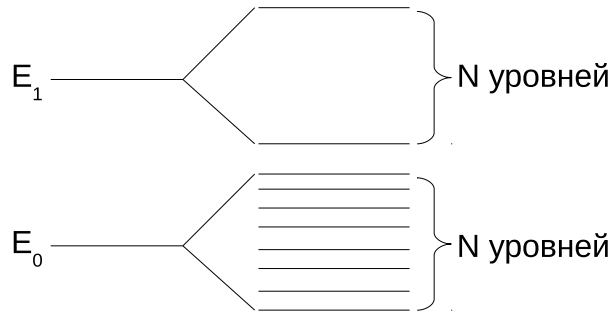


Рис. 20.2. Расщепление энергетических уровней

Если каждый атом в цепочке содержит два электрона, то по принципу Паули все N уровней будут заселены (по два электрона на каждый электрон). Такая линейная цепочка будет представлять собой изолятор. Приложение электрического поля не приведет к току. Если же каждый атом в линейной цепочке имеет по одному электрону, тогда полоса будет заполнена ровно на половину. Такая линейная цепочка может служить моделью проводника. Приложение электрического поля приведет к тому, что электроны будут увеличивать свою энергию – потечет электрический ток.

21. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Решение задачи о водородоподобном атоме дает для энергетического спектра электрона формулу (бальмеровский терм), в которой энергия E_n зависит лишь от главного квантового числа n и не зависит от орбитального квантового числа l . Это так называемое случайное вырождение, которое является следствием чисто кулоновского характера зависимости потенциальной энергии взаимодействия электрона с ядром.

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

Попытаемся представить себе периодический закон Д.И. Менделеева в случае, если бы мы смогли «выключить» взаимодействие между электронами в многоэлектронном атоме. Тогда число элементов в периоде следовало бы закону $g(n) = 2n^2$, где $g(n)$ – кратность вырождения водородных состояний в атоме. Таким образом, мы можем представить таблицу

Таблица

n	g(n)	идеализированное число элементов в периоде	истинное число элементов в периоде
1	2	2	2
2	8	8	8
3	18	18	8
4	32	32	18
5	50	50	32
6	72	72	32

Из таблицы видно, что сами числа 2, 8, 18, 32 правильные. Однако в реальной ситуации получаются повторения этих чисел. Почему же получаются такие повторения в периодической системе элементов? Безусловно, в этом «повинно» межэлектронное взаимодействие, которое искажает чисто кулоновский характер электрического поля, в котором находится электрон в многоэлектронном атоме. К чему это взаимодействие приводит?

Вспомним модель валентного электрона, которую мы использовали при объяснении спектров щелочных металлов. Согласно этой модели

$$E_{n,l} = \frac{1}{2} m_0 c^2 \alpha^2 \frac{1}{(n + \Delta)^2},$$

где $\Delta = -\frac{const}{2l+1}$ и энергия валентного электрона зависит не только от n , но и от орбитального квантового числа l . Таким образом, энергия электрона зависит от двух параметров n и l . Электрон в многоэлектронном атоме находится в так называемом эффективном электрическом поле:

$$U^{\text{эфф}}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{l(l+1)}{r^2}.$$

Второе слагаемое $\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{l(l+1)}{r^2}$ является энергией отталкивания («центробежной энергией»), которая и вносит зависимость от орбитального квантового числа в энергию электрона. И здесь может возникнуть ситуация, при которой энергии электрона с большим значением орбитального квантового числа l могут быть больше, чем энергии с меньшими значениями l , но с большими значениями n . Так и получается в спектре 3d состояний, 4d и 4f состояний, 5d и 5f состояний.

Левая и правая части таблицы периодической системы элементов Д.И. Менделеева представлены на рис. 21.1, 21.2.

п-д	о-ь															¹ H			
1	1s															1			
2	2s															³ Li	⁴ Be	⁵ B	⁶ C
	2p															1	2	2	2
3	3s															¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al	¹⁴ Si
	3p															1	2	2	2
4	4s	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co									
	4p	1	2	2	2	3	5	5	6	7									
	4d			1	2	3	5	5	6	7									
5	5s	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh									
	5p	1	2	2	2	4	5	5	7	8									
	5d			1	2	4	5	5	7	8									
6	6s	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb		
	6p	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	6d			1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
	6f				2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14		
7	7s	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No		
	7p	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	7d			1	2	1	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
	7f				2	3	4	6	7	7	9	10	11	12	13	14			

Рис. 21.1. Левая часть таблицы периодической системы элементов Д.И. Менделеева

² He															
2															
⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne												
2	2	2	2												
3	4	5	6												
¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar												
2	2	2	2												
3	4	5	6												
²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr							
8	8	10	10	10	10	10	10	10							
1	0	1	2	2	2	2	2	2							
				1	2	3	4	5							
⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe							
10	10	10	10	10	10	10	10	10							
0	1	2	2	2	2	2	2	2							
				1	2	3	4	5							
⁷¹ Lu	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
1	2	3	4	5	6	7	9	10	10	10	10	10	10	10	10
2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2	2
										1	2	3	4	5	6
¹⁰³ Lr	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	¹¹⁰ Ds	¹¹¹ Rg	¹¹² Cn	¹¹³ Uut	¹¹⁴ Fl	¹¹⁵ Uup	¹¹⁶ Lv	¹¹⁷ Uus	¹¹⁸ Uuo
14	14	14	14	14	14	14	14	14	14		14				
1	2	3	4	5	6	7	9	10	10		10				
2	2	2	2	2	2	2	1	1	2						
												2			

Рис. 21.2. Правая часть таблицы периодической системы элементов Д.И. Менделеева

В первом периоде заполняется К-оболочка ($n = 1$). Во втором периоде заполняется L-оболочка ($n = 2$). В третьем периоде начинается заполнение M-оболочки ($n = 3$). Однако 3d состояния (10 штук) остаются незаполненными. В четвертом периоде начинает заполняться N-оболочка ($n = 4$) и продолжается заполнение L-оболочки (заполняется 10 3d-состояний). Остаются незаполненными 10 4d состояний и 14 4f состояний. В пятом периоде начинается заполнение O-оболочки ($n = 5$) и продолжается заполнение L-оболочки. Заполняется 10 4d -состояний. Остаются незаполненными 4f-состояния (14 штук). В 6 длинном периоде начинается заполнение P оболочки ($n = 6$) и продолжается заполнение 4f и 5d состояний.

В редких землях заполняется 14 4f состояний и далее идет заполнение 5d состояний (10 штук). Остаются незаполненными 6d, 5f, 6f и состояния с более высокими значениями l . В седьмом длинном периоде начинается заполнение R-состояний ($n = 7$) и продолжается заполнение 6d и 5f состояний. В последнем седьмом периоде помещаются синтезированные трансурановые элементы. Не всем им присвоены названия, а синтезированные трансурановые элементы, которым не присвоены названия, обозначены *Uut*, *Uup*, *Uus*.

Учебное электронное текстовое издание

Ишмухаметов Борис Хакимович
Кацнельсон Михаил Иосифович
Поликарпов Алексей Филиппович

ВВЕДЕНИЕ В АТОМНУЮ ФИЗИКУ
Учебное пособие

Редактор *А.В. Овчинникова*
Компьютерная верстка *А.В. Поликарпова*

Рекомендовано Методическим советом
Разрешен к публикации 26.09.2017
Электронный формат – pdf
Объем 5,2 уч.-изд. л.



620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Информационный портал УрФУ
<http://study.urfu.ru>