

Элементы квантовой механики

(продолжение 4)

Атом водорода

До сих пор мы знакомились с чисто модельными задачами квантовой механики.¹ В этой лекции мы очень кратко рассмотрим простейшую реальную квантовую систему – атом водорода.

Опыты Резерфорда по рассеянию α -частиц (ядра атома гелия) показали, что атомы состоят из малых ($\sim 10^{-14}$ м) тяжелых ядер и электронов, которые согласно его *планетарной модели* вращаются вокруг ядра по орбитам с радиусами $\sim 10^{-9}$ м.

Планетарная модель противоречила классической электродинамике – ведь заряд (электрон), движущийся с ускорением, должен излучать, терять энергию и в конце концов упасть на ядро.

В конце XIX – начале XX века было обнаружено экспериментально, что спектр излучения атома водорода линейчатый, а длины волн, соответствующие линиям этого спектра подчиняются очень простому закону

$$\frac{1}{\lambda_{n,k}} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right), \quad n < k, \quad (1)$$

где коэффициент R носит название постоянной Ридберга.²

Излучение атома водорода состоит из спектральных серий, названных по имени ученых, открывших их: серия Лаймана ($n = 1$) в ультрафиолетовой части света, серия Бальмера ($n = 2$), лежащая частично в видимой области, серия Пашена ($n = 3$) и др. в инфракрасном диапазоне.

Линии
спектра атома
водорода

Спектраль-
ные серии

Теория Бора

В 1913 году Нильс Бор предложил теорию, позволявшую уйти от противоречий с классической физикой и одновременно

¹ Впрочем, задача об осцилляторе, хотя и модельная, конечно, представляет вполне реальный интерес.

² $R \approx 1,09710^5 \text{ см}^{-1}$

объяснявшую закономерности в спектре излучения атома водорода (1). Эта теория содержит 2 постулата.¹

Постулаты
Бора

1. Электроны в атоме могут двигаться только по стационарным орбитам, находясь на которых они *не излучают*. Эти орбиты обладают тем свойством, что момент импульса электрона L представляет собой целое кратное постоянной Планка

$$L = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2)$$

2. Излучение и поглощение электромагнитных квантов $\hbar\omega_{nk}$ происходит при переходе с одной стационарной орбиты на другую, так что

$$\hbar\omega_{nk} = E_k - E_n. \quad (3)$$

Пусть электрон движется по круговой орбите радиуса r_n со скоростью v_n . Тогда уравнение движения под действием кулоновской силы притяжения к ядру и соотношения (2) выглядят так:

$$\frac{m_e v_n^2}{r_n} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2},$$

$$m_e v_n r_n = n\hbar.$$

Решаем эту систему уравнений и получаем

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{m_e e^2}.$$

Радиусы
орбит

Радиус первой стационарной орбиты

$$a = r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (4)$$

Боровский
радиус

называется *боровским радиусом*,² так что формулу для радиуса произвольной орбиты можно переписать так:

$$r_n = a n^2.$$

Далее,

$$v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar n},$$

и полная энергия на n -той орбите

$$E_n = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} + \frac{m_e v_n^2}{2} = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2 n^2}. \quad (5)$$

Энергия ста-
ционарных
состояний

Энергия испускаемого фотона при переходе с k -того на n -тый уровень, очевидно, равна

¹ Часто первый постулат делят на две части, и тогда получается 3 постулата Бора.

² $a \approx 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,53 \text{ \AA}$.

³ $E_n \approx -\frac{13,6}{n^2} \text{ эВ}$.

$$\hbar\omega_{nk} = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right),$$

откуда и получается формула (1) в хорошем численном согласии с экспериментом.

Теория Бора легко обобщается на водородоподобные ионы, однако для других атомов ее приходится видоизменять. С развитием квантовой механики стало странным для каких-то задач устанавливать свои системы постулатов – с ними справляются общие подходы, с которыми мы знакомились на предыдущих лекциях. В настоящее время теория Бора имеет скорее исторический интерес.

Квантово-механическая задача об атоме водорода решается в сферической системе координат с использованием оператора момента импульса, о котором мы сейчас и поговорим.

Оператор момента импульса

Оператор момента импульса формируется по общим правилам (см. Постулат о физических величинах). Вспоминаем классическое определение

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

и расставляем «домики»:

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}. \quad (6)$$

В проекциях это выглядит так:

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Операторы \hat{L}_x , \hat{L}_y и \hat{L}_z не коммутируют друг с другом:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hat{L}_z, [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hat{L}_x, [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hat{L}_y, \quad (7)$$

и поэтому проекции момента импульса не могут быть измерены одновременно. Однако любой из них коммутирует с оператором квадрата момента импульса

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x\hat{L}_x + \hat{L}_y\hat{L}_y + \hat{L}_z\hat{L}_z, \quad (8)$$

например,

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0.$$

Классический момент импульса плюс «домики»

Коммутаторы операторов проекций

Квадрат момента импульса коммутирует с операторами проекций

Мы приходим к выводу, что **одновременно можно измерить длину вектора момента импульса и только одну какую-нибудь его проекцию** – пусть это будет L_z .

Оператор момента импульса чаще всего используется в сферической системе координат

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

Вид операторов \hat{L}_z и \hat{L}^2 можно получить (как вас учили на математике) заменой переменных в дифференциальных формах:

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (9)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta, \varphi}, \quad (10)$$

где

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

– угловая часть оператора Лапласа.

Собственные функции $\Phi(\varphi)$ проекции момента импульса \hat{L}_z находятся очень легко из соотношения

$$\hat{L}_z \Phi(\varphi) = l_z \Phi(\varphi),$$

т.е.

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = l_z \Phi(\varphi).$$

Решаем диффур:

$$\Phi(\varphi) = A e^{i \frac{l_z}{\hbar} \varphi}. \quad (11)$$

Теперь, как всегда, надо удовлетворить условиям, накладываемым на ψ -функции. В данном случае речь идет об условии, которое мы еще не использовали – условии однозначности. Поскольку поворот вокруг оси Oz на угол $\Delta \varphi = 2\pi$ ничего не изменяет, то должно быть

$$e^{i \frac{l_z}{\hbar} (\varphi + 2\pi)} = e^{i \frac{l_z}{\hbar} \varphi},$$

т.е.

$$l_z = \hbar m, \quad (12)$$

где m – целое число.

Формула (12) определяет все (и, как мы видим, дискретные) собственные значения проекции момента импульса \hat{L}_z , а его собственные функции (11) имеют вид

$$\Phi_m(\varphi) = A e^{i m \varphi}. \quad (13)$$

Явный вид операторов \hat{L}_z и \hat{L}^2

Угловая часть оператора Лапласа

Уравнение для собственных значений и функций оператора \hat{L}_z

Требование однозначности

Собственные значения оператора \hat{L}_z

Нормируем эти функции условием

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

и получаем

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}.$$

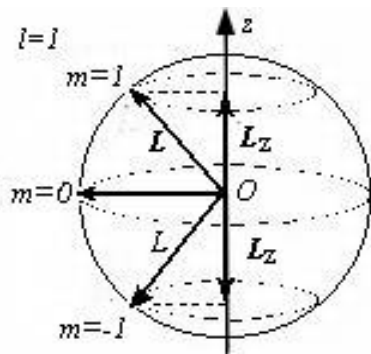
Задача на собственные значения и функции оператора квадрата момента импульса \hat{L}^2 значительно сложнее. Поскольку операторы \hat{L}_z и \hat{L}^2 коммутируют, то у них есть общий базис собственных функций $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$:

$$\hat{L}_z Y_{l,m} = m\hbar Y_{l,m}, \quad (14)$$

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (15)$$

Целые числа l называются *орбитальными квантовыми числами* (причина такого названия будет понятна чуть позже), а *магнитные* квантовые числа m принимают при фиксированном квантовом числе l значения

$$m = 0, \pm 1, \dots, \pm l. \quad (16)$$



То, что числа m – целые, мы знаем, а то, что они ограничены по модулю значением l , следует из того, что проекция момента импульса не может быть больше его длины.¹ Если хотите, посмотрите на плохой (не только по качеству, но и по сути) рисунок.² Он, вроде бы, показывает,

что при известной длине вектора L и его проекции L_z остальные проекции остаются неопределенными.

Собственные значения $l(l+1)\hbar^2$ оператора \hat{L}^2 я, прямо как в сказке, угадал, но тем, кому интересно знать, как это получается, и кто читал мелкий шрифт в лекции о квантовом осцилляторе, сейчас раскрою все тайны.

Мы теперь ничего не угадываем, поэтому запишем уравнение на собственные числа (15) так:

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = g(l) Y_{l,m}. \quad (15a)$$

Наша задача – найти неизвестные собственные значения $g(l)$.

Собственные функции оператора \hat{L}_z

Задача на собственные функции операторов \hat{L}_z и \hat{L}^2

Значения магнитного квантового числа

¹ Если $m = l$, то $m^2\hbar^2 \leq l(l+1)\hbar^2$ (равенство только при $l = 0$), но $m = l + 1$ этому неравенству уже не удовлетворяет.

² Я привожу его потому, что не совсем корректные картинки могут быть все-таки полезны для понимания.

Прежде всего, искомые собственные значения оператора \hat{L}^2 не отрицательны, потому что таким свойством обладает квадрат любого самосопряженного оператора. В самом деле, пусть \hat{A} – самосопряженный оператор, и $\hat{A}^2\psi = \alpha\psi$.

Умножим скалярно это равенство слева на ψ и учтем, что по свойству самосопряженного оператора $(\psi, \hat{A}^2\psi) = (\hat{A}\psi, \hat{A}\psi)$. Получим

$$(\hat{A}\psi, \hat{A}\psi) = \alpha(\psi, \psi).$$

Все скалярные произведения не отрицательны, стало быть, и собственное значение α неотрицательно. Таким образом, $g(l) \geq 0$.

Для нахождения собственных значений $g(l)$ оператора \hat{L}^2 нам понадобятся два вспомогательных оператора

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad (17a)$$

и

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y. \quad (17б)$$

Используя формулы (7), легко проверить следующие коммутационные соотношения.

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar\hat{L}_z, \quad (18)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_+] = \hbar\hat{L}_+, \quad (19)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_-] = -\hbar\hat{L}_-. \quad (20)$$

Решая систему уравнений (17a) и (17б) относительно \hat{L}_x и \hat{L}_y , получаем

$$\hat{L}_x = \frac{(\hat{L}_+ + \hat{L}_-)}{2} \text{ и } \hat{L}_y = \frac{\hat{L}_+ - \hat{L}_-}{2i}. \quad (21)$$

Подставляем последние выражения в определение оператора \hat{L}^2 (8):

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

Теперь используем коммутационное соотношение (18), согласно которому $\hat{L}_+\hat{L}_- = \hat{L}_-\hat{L}_+ + 2\hbar\hat{L}_z$, так что

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_-\hat{L}_+ + \hbar\hat{L}_z + \hat{L}_z^2. \quad (22)$$

Это равенство нам скоро понадобится, а пока покажем, что по отношению к оператору \hat{L}_z операторы \hat{L}_+ и \hat{L}_- играют ту же роль, что операторы рождения и уничтожения по отношению к оператору числа возмущений. Подействуем оператором \hat{L}_+ на собственную функцию $Y_{l,m}$ оператора \hat{L}_z (см. (14)) и убедимся, что получится опять его собственная функция, но принадлежащая собственному значению $(m+1)\hbar$. Используя коммутационное соотношение (19), имеем

$\hat{L}_z\hat{L}_+Y_{l,m} = (\hat{L}_+\hat{L}_z + \hbar\hat{L}_+)Y_{l,m} = \hat{L}_+m\hbar Y_{l,m} + \hbar\hat{L}_+Y_{l,m} = (m+1)\hbar Y_{l,m}$, что и доказывает сделанное утверждение.

Аналогично доказывается, что оператор \hat{L}_- приводит к собственной функции оператора \hat{L}_z , понижая значение магнитного квантового числа m на единицу. Операторы, повышающие или понижающие квантовые числа подобно операторам рождения и уничтожения, \hat{L}_+ и \hat{L}_- , называют *лестничными*.

Зафиксируем значение l , тем самым фиксируя собственное значение оператора \hat{L}^2 для всех возможных m . Квантовое число m не может быть произвольно большим, так как по здравому смыслу¹ измеренная проекция вектора не может быть больше его измеренной длины. Обозначим m_{max} самое большое значение m . Что произойдет, если на собственную функ-

Собственные значения квадрата эрмитова оператора неотрицательны

Вспомогательные операторы

$\hat{L}_+Y_{l,m}$ – с.ф., принадлежащая с.з. $(m+1)\hbar$

$\hat{L}_-Y_{l,m}$ – с.ф., принадлежащая с.з. $(m-1)\hbar$

¹ Помните, я говорил, что здравый смысл должен быть даже в квантовой механике.

цию $Y_{l,m_{max}}$ подействовать оператором \hat{L}_+ ? Новой собственной функции, принадлежащей собственному значению $(m+1)\hbar$ получиться не может, так что единственная возможность - обращение результата в ноль:

$$\hat{L}_+ Y_{l,m_{max}} = 0,$$

но тогда (ведь из нуля ничего сделать нельзя) и

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ Y_{l,m_{max}} = 0.$$

Теперь вспоминаем формулу (22) и используем (14):

$$\hat{L}^2 Y_{l,m_{max}} = (\hat{L}_- \hat{L}_+ + \hbar \hat{L}_z + \hat{L}_z^2) Y_{l,m_{max}} = \hbar^2 (m_{max} + m_{max}^2) Y_{l,m_{max}}.$$

Присмотритесь (ср. с (15a)): само собой определилось собственное значение оператора \hat{L}^2 на функциях $Y_{l,m}$: оно равно $\hbar^2 m_{max}(m_{max} + 1)$. Но именно на него намекает квантовое число l , так что осталось только положить $l = m_{max}$ (ср. с (16)), чтобы получить

$$g(l) = l(l+1)\hbar^2, \quad (23)$$

и формулу (15).

Нижнее значение $m = -l$ получается аналогично или просто из соображений симметрии. В данном случае соображения симметрии следуют из изотропности пространства: положительное и отрицательное направления оси Oz физически эквивалентны. Поэтому, если допустимо значение $m > 0$, то должно быть допустимым и значение $-m < 0$ (и наоборот). Мы непосредственно показали, что в нашем случае m - целое (см. (12)). Однако лестничные операторы \hat{L}_+ и \hat{L}_- , изменяющие m на ± 1 , как легко сообразить, согласуются с требованием симметрии еще при полуцелых значениях m . Это не случайно: к таким значениям может приводить учет собственного момента импульса частицы - спина, но об этом чуть позже.

Собственные функции оператора квадрата момента импульса находятся из дифференциального уравнения, получающегося после подстановки в операторное уравнение (15) явного выражения для оператора \hat{L}^2 (10):

$$\Delta_{\theta,\varphi} Y_{l,m} + l(l+1)Y_{l,m} = 0. \quad (24)$$

Это задача из УрМатФиза. Я надеюсь, что вы ее решали (опять методом разделения переменных). Функции $Y_{l,m}$ нормируются условием

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l,m}^2(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = 1 \quad (25)$$

и в таком виде называются сферическими функциями. Я выпишу только три первые из них:

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}.$$

Первые собственные функции операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z

Квантовое описание атома водорода

Если потенциальная энергия частицы в сферических координатах не зависит от углов θ и φ , т.е. имеет вид $U(r)$, то говорят, что *частица движется в центрально-симметричном поле*. В таких случаях использование сферических координат обычно оказывается оправданным.

Получим гамильтониан для подобных задач двумя способами.

Первый способ, как всегда начинается с классического выражения для полной энергии:

$$E_{\text{кл}} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2J} + U(r). \quad (26)$$

Первое слагаемое в правой части – кинетическая энергия радиального движения, p_r – радиальный импульс. Поверим, что в квантовой механике ему соответствует оператор \hat{p}_r , такой что

$$\hat{p}_r \Psi(r, \theta, \varphi) = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Psi(r, \theta, \varphi))$$

или, в сокращенной записи,

$$\hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r. \quad (27)$$

Квадрат этого оператора выглядит так:

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r.$$

Сразу отмечу, что оператор $\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$ – то же самое, что и радиальная часть оператора Лапласа

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) \quad (28)$$

Оставляю вам доказать, что оба эти оператора можно привести к виду

$$\Delta_r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r},$$

часто используемому в математике.

Второе слагаемое в правой части – энергия вращательного движения, J – момент инерции, Для нас, поскольку частицу, наверно, можно считать материальной точкой,

$$J = mr^2.$$

Расставляем «домики»

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + \hat{U}(r). \quad (29)$$

Для электрона в электростатическом поле ядра атома водорода

Классическая полная энергия в поле центральных сил

Оператор радиального импульса

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

и стационарное уравнение Шредингера принимает вид¹

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r + \frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi). \quad (30)$$

Если вас смущает форма записи (26) классической энергии, то можно использовать второй способ: просто в уравнении Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\Psi = E\Psi \quad (31)$$

перейти к сферическим координатам

$$\Delta = \Delta_r + \frac{1}{r^2}\Delta_{\theta, \varphi} \quad (32)$$

и, воспользовавшись равенством (10), убедиться, что уравнения (30) и (31) идентичны.

Легко убедиться, что операторы \hat{L}^2 и \hat{L}_z коммутирует с гамильтонианом (29).² Поэтому полная энергия и квадрат момента импульса (и одна его проекция) могут быть измерены одновременно (точно).

Если искать решение уравнения (30) в виде

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = X(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

с учетом свойств оператора \hat{L}^2 (15), то переменные разделятся, и получится уравнение для функции $X(r)$.

Требование ограниченности приведет к тому, что функция $X(r)$ окажется зависящей от двух индексов: *главного квантового числа* n и орбитального квантового числа l , так что стационарные функции имеют вид

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = X_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (33)$$

Условие нормировки выглядит так:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |X_{n,l}(r)|^2 |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = 1. \quad (34)$$

Поскольку функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ нормированы условием (25), то достаточно нормировать функции $X_{n,l}(r)$:

$$\int_0^\infty |X_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1. \quad (35)$$

Я не буду приводить решение задачи о нахождении радиальных функций $X_{n,l}(r)$ – это дело математиков, однако желаю-

Стационарное уравнение Шредингера для атома водорода

Оператор Лапласа в сферических координатах

Вид ψ -функции

Условие нормировки

Условие нормировки радиальных функций.

¹ Далее m – масса покоя электрона.

² Оператор \hat{L}^2 и \hat{L}_z не содержит переменной r и производных по этой переменной, а члены гамильтониана без оператора \hat{L}^2 не содержат функций и производных по углам.

щие могут это посмотреть и в учебниках по физике.¹ Ограничусь перечислением основных выводов.

Энергии всех связанных состояний отрицательны. Область энергий $E > 0$ соответствует свободным состояниям (электрон пролетает мимо атома, над потенциальной ямой).

Главное квантовое число определяет такие же стационарные значения энергии E_n , как и в теории Бора (5) и принимает значения

$$n = 1, 2, \dots$$



Орбитальное квантовое число l при фиксированном главном числе n может принимать значения $l = 0, 1, \dots, n - 1$, и все соответствующие состояния имеют одну и ту же энергию (5).

Напомню еще, что при заданной величине l магнитное квантовое принимает значения

$$m = 0, \pm 1, \dots, \pm l,$$

т.е. степень вырождения l -го собственного значения оператора квадрата мо-

мента импульса равна $2l + 1$.

Таким образом, полная степень вырождения n -го уровня есть²

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

Все это отображено на рисунке.³

Значения орбитального квантового числа l часто отображают буквами s, p, d, f и далее по алфавиту. Перед этой буквой ставят значение главного квантового числа, например, « $3d$ » означает состояние с $n=3$ и $l=2$.

Главные квантовые числа

Орбитальные квантовые числа

Магнитные квантовые числа

Степень вырождения

¹ Например, в учебнике Л.К. Мартинсона и Е.В. Смирнова.

² Появляющийся в правой части этой формулы множитель «2» мы обсудим чуть позже.

³ По оси энергий масштаб выдержать трудно, поэтому показан ее разрыв между первым и вторым уровнями.

Линиями со стрелками на рисунке показаны разрешенные¹ переходы с излучением фотонов, образующие серии Бальмера и Лаймана. Отметим, что для всех переходов справедливы *правила отбора*

$$\Delta l = \pm 1,$$

т.е. при излучении фотона происходит изменение орбитального квантового числа на единицу. Такие же правила отбора справедливы и для поглощения.

Приведу для примера первые, нормированные по формуле (35), функции $X_{n,l}(r)$ (некоторые функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ показаны в [конце](#) предыдущего параграфа).

$$X_{1,0} = 2a^{-3/2} e^{-r/a}, \quad (36)$$

$$X_{2,0} = (2a)^{-3/2} (2 - r/a) e^{-r/2a}, \quad (37)$$

$$X_{2,1} = 3^{-1/2} (2a)^{-3/2} \frac{r}{a} e^{-r/2a}, \quad (38)$$

где a – радиус первой боровской орбиты (4).

Энергии стационарных состояний атома водорода, полученные из квантово-механического рассмотрения, полностью совпадают с энергиями уровней теории Бора. Однако не все так хорошо. Например, из формулы (15) следует, что модуль момент импульса может принимать значения

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad (39)$$

что не совпадает с соотношением Бора (2). Важно отметить при этом, что только результат квантовой механики позволяет моменту импульса принимать нулевое значение.

А что можно сказать, например, о радиусах орбит? Прежде всего, орбиты – траектории движения, а в квантовой механике, как мы знаем, понятие траектории невозможно из-за принципа неопределенности Гейзенберга. Можно лишь говорить о вероятности найти электрон в той или иной области пространства. В частности, вероятность обнаружения электрона в элементарном объеме $dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$ равна подынтегральному выражению формулы (34). Если проинтегрировать это выражение по всем углам (а это очень легко сделать, потому что функция $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2$ просто выпадет в силу условия (25)), то получится вероятность $dP(r) = w(r) dr$ найти электрон на расстоянии от r до $r + dr$ от ядра:

$$dP_{n,l}(r) = |X_{n,l}(r)|^2 r^2 dr.$$

¹ Разрешенные в так называемом *дипольном приближении*. Другие переходы в принципе возможны, но их вероятность существенно (обычно на порядки) меньше.

Если умножить радиальную плотность распределения $w_{n,l}(r) = |X_{n,l}(r)|^2 r^2$ вероятности на заряд электрона, то получится радиальная плотность распределения заряда.

Попробуем найти наиболее вероятное удаление электрона от ядра для основного состояния $1s$. Используя формулу (36), находим точку максимума r_{max} функции $w_{1,0}(r)$:

$$\frac{d}{dr} (r^2 e^{-\frac{2r}{a}}) |_{r=r_{max}} = 0,$$

и $r_{max} = a$. Таким образом, наиболее вероятное удаление электрона от ядра совпало с радиусом первой боровской орбиты. Для состояния $2p$ (38) получится $r_{max} = 4a$, что совпадает с радиусом второй боровской орбиты. Однако это не всегда так. Функция (37) для состояния $2s$ приводит к двум максимумам радиальной плотности распределения вероятностей:

$$r_{max1} = \frac{4}{3+\sqrt{5}} a \approx 0,76a \text{ и } r_{max2} = \frac{4}{3-\sqrt{5}} a \approx 5,2a.$$

Магнитный момент

Вернемся на секундочку в классическую физику и рассмотрим электрон, движущийся со скоростью v по круговой орбите радиуса r . Он обладает не только моментом импульса $L = mvr$, но и связанным с ним магнитным (дипольным моментом). Пусть I – ток, соответствующий вращательному движению электрона, S – площадь орбиты, $T = 2\pi r/v$ – период обращения. Тогда

$$p_m = IS = \frac{-e}{T} S = \frac{-e\pi r^2 v}{2\pi r} = -\frac{evr}{2}$$

Знак «минус» говорит о том, что векторы магнитного момента и момента импульса направлены в противоположные стороны.

Величина

$$\gamma_0 = \left| \frac{p_m}{L} \right| = \frac{e}{2m} \quad (40)$$

называется *гирромагнитным (магнитомеханическим¹) отношением*.

Квантово-механический расчет приводит к точно такому же результату. Поэтому с орбитальным моментом импульса электрона связан магнитный момент (см. (15))

$$p_m = \gamma_0 L = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}. \quad (41)$$

Универсальная постоянная

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (42)$$

называется *магнетонам Бора*.

Гирромагнитное отношение

Магнетон Бора

¹ Это более точный термин, но будем говорить так, как сейчас говорят почти все.

Согласно формуле (14) проекция магнитного момента на некоторое направление, которое обычно задается условиями эксперимента (например, направлением электрического или магнитного поля), может принимать значения

$$p_{m_z} = \mu_B m, \quad (43)$$

где, как мы знаем, $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$. Поэтому магнетон Бора иногда называют «квантом магнитного момента», а сам факт дискретности магнитного момента (43) – *пространственным квантованием*.

Именно измерения магнитного момента в большинстве случаев позволяют экспериментально судить о величине момента импульса.

Экспериментальное подтверждение пространственного квантования было получено в 1922 г. в опыте Штерна и Герлаха. Идея опыта очень проста. Если узкий пучок атомов¹ пропускать через неоднородное магнитное поле, то на магнитные моменты в предположении, что направление поля (по оси z) совпадает с его градиентом, будет действовать сила

$$F_z = p_{m_z} \frac{\partial B}{\partial z}.$$

Направление оси z выбирается перпендикулярным пучку атомов, и атомы отклоняются от первоначального направления движения. Если магнитный момент может принимать любые значения, то на экране должна наблюдаться одна широкая непрерывная полоса. Однако в опыте наблюдалось расщепление пучка с образованием на экране системы узких линий, подтверждающее пространственное квантование (43).

Неожиданный результат получался в том случае, когда атомы заведомо находились в основном состоянии. Согласно тому, что мы обсуждали, в основном состоянии момент импульса, а с ним и магнитный момент, равен нулю, так что никакого расщепления пучка не должно было быть. Однако исходный пучок расщеплялся на два пучка, причем так, как если бы проекции магнитного момента на направление поля были равны $\pm \mu_B$.

Для объяснения этого явления в 1925 г. была выдвинута гипотеза о том, что электрон сам по себе, без всякого орбиталь-

Проекция
магнитного
момента

Опыт Штерна
и Герлаха

Спин

¹ Первоначально использовался пучок атомов серебра.

ного движения, обладает собственным моментом импульса, названным *спином*.

Первоначально думали, что этот момент связан с вращением электрона вокруг своего центра масс,¹ но вскоре стало ясно, что для этого потребовались бы скорости, большие скорости света. Вообще, спин – инородное вкрапление в нерелятивистскую квантовую механику. Злые языки даже говорили: « вот видите, вам приходится вводить новые постулаты». Однако все встало на свое место после того, как в 1928 г. появилась релятивистская квантовая механика Дирака, в которой спин электрона появляется совершенно естественным образом.

Поскольку теория Дирака нам сейчас не по плечу, то я просто расскажу маленькую сказочку о спине и его волшебных свойствах.

Прежде всего, оказалось, что спин присущ не только электрону, а является неотъемлемым свойством частиц микромира. Как и обычному моменту импульса, ему соответствует свое квантовое число s , обычно просто называемое спином, так что спиновый момент импульса есть

$$L_s = \hbar \sqrt{s(s+1)}. \quad (44)$$

Оказалось, что спин может принимать только небольшие целые и полуцелые значения. Спин электрона равен $1/2$, так что

$$L_s = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar. \quad (45)$$

Гиромангнитное отношение для спина в два раза больше обычного (40), поэтому спиновый магнитный момент $p_{m s}$ получается таким (ср. с формулой (41)):

$$p_m^{(s)} = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)} = \sqrt{3}\mu_B. \quad (46)$$

Значения проекций спинового момента импульса $L_z^{(s)}$ задаются *спиновым квантовым числом*

$$m_s = \pm s = \pm 1/2, \quad (47)$$

так что сами эти проекции суть

$$L_z^{(s)} = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar, \quad (48)$$

а для проекций магнитного спинового момента имеем (ср. (43))

$$p_{m z}^s = 2\mu_B m_s = \pm \mu_B. \quad (49)$$

Спиновый
момент им-
пульса

Спиновый
магнитный
момент
Спиновое
квантовое
число

Проекция
спиновых
моментов

¹ В переводе с английского – вращение.

Спиновое квантовое число (47) надо учитывать при полном описании стационарного состояния.¹

Таким образом, каждое состояние в атоме водорода описывается четырьмя квантовыми числами: n, l, m, m_s , а полная степень вырождения уровня энергии с главным квантовым числом n оказывается равной $2n^2$.

Степень вырождения
уровня n

¹ Сам спин, а с ним и спиновый момент импульса, – постоянная величина и ничего не меняет с точки зрения степени вырождения уровней энергии.