

В. В. Толмачев, Ф. В. Скрипник

КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ АТОМА ВОДОРОДА



В. В. Толмачёв, Ф. В. Скрипник

КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ АТОМА ВОДОРОДА

Учебное пособие



Москва ♦ Ижевск

2008

УДК 530.145

Интернет-магазин

MAFFESIS

<http://shop.rcd.ru>

- физика
 - математика
 - биология
 - нефтегазовые технологии
-

Толмачёв В. В., Скрипник Ф. В.

Квазиклассическая и квантовая теория атома водорода. — М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2008. — 132 с.

В пособии на элементарном уровне излагается существующая квазиклассическая и квантовая теория атома водорода.

Пособие адресуется студентам младших курсов технических вузов и университетов, изучающим курс общей физики, а также всем тем, кто серьёзно интересуется основами квантовой механики.

ISBN 978-5-93972-642-9

© В. В. Толмачёв, Ф. В. Скрипник, 2008

© НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2008

<http://shop.rcd.ru>

<http://ics.org.ru>

Оглавление

Предисловие	6
ГЛАВА 1. Классическая теория атома водорода	9
1.1. Модель атома Дж. Дж. Томсона	9
1.2. Классический эффект Зеемана	16
1.2.1. Теория Лоренца эффекта Зеемана	17
1.2.2. Наблюдение эффекта Зеемана	21
1.3. Формула Резерфорда	25
1.3.1. Открытие Резерфордом атомного ядра	25
1.3.2. Эффективное сечение рассеяния	28
1.3.3. Вывод формулы связи функций эффективного сечения и прицельного параметра от угла рассеяния	30
1.3.4. Нахождение функции $b(\theta)$. Применение законов сохранения энергии и момента импульса	33
1.3.4.1. Вычисление интеграла	37
1.3.5. Формула Резерфорда	39
ГЛАВА 2. Квазиклассическая теория атома водорода	41
2.1. Теория Бора атома водорода	41
2.2. Теория Зоммерфельда атома водорода	48
2.2.1. Квантование эллиптических орбит	52
2.2.2. Вычисление интеграла	54
2.3. Теория Зоммерфельда квантования пространственных орбит	59
Дополнение к гл. 2	65
Классическая атомная задача Кеплера	65
ГЛАВА 3. Теория многоэлектронных атомов	73
3.1. Спин электрона. Эксперимент Штерна–Герлаха	73
3.2. Принцип запрета Паули и периодическая система химических элементов	76

Дополнение к гл. 3	80
Развитие атомно-молекулярного учения в химии	80
Электролиз	83
Броуновское движение	84
ГЛАВА 4. Элементы строгой квантовой механики	88
4.1. Стационарные состояния атома водорода как решения уравнения Шредингера	88
4.1.1. Стационарное уравнение Шредингера для атома водорода	89
4.1.2. Физический смысл волновых функций	90
4.1.3. <i>s</i> -состояния атома водорода	91
4.1.4. <i>p</i> -состояния атома водорода	93
4.1.5. <i>d</i> -состояния и более сложные стационарные состояния атома водорода	96
4.2. Стационарные состояния как собственные функции и собственные значения гамильтониана атома водорода	96
4.2.1. Оператор Гамильтона для атома водорода	96
4.2.2. Операторы физических величин	97
4.2.3. Проблема на собственные значения и собственные функции эрмитового оператора	101
4.2.4. Физический смысл собственных значений и собственных функций оператора физической величины	103
4.3. Интегралы движения и квантовые числа стационарных состояний квантовой системы	104
4.3.1. Коммутируемость оператора интеграла движения с гамильтонианом	104
4.3.2. Квантовые числа	107
4.3.3. Полные наборы коммутирующих друг с другом и с гамильтонианом физических величин квантовой системы	108
4.4. Операторы орбитального момента импульса электрона	109
4.4.1. Фундаментальные коммутационные соотношения для операторов проекций орбитального углового момента	109
4.5. Операторы спинного момента импульса электрона	111
4.5.1. Фундаментальные коммутационные соотношения для операторов проекций спинного углового момента	111
4.6. Нахождение одновременных собственных состояний системы операторов $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$	114
4.6.1. Сферические координаты	114
4.6.2. Сферические функции	119

4.6.3. Сферические функции как одновременные собственные функции операторов квадрата орбитального углового момента и его проекции	121
4.6.4. Нахождение одновременных собственных функций системы операторов $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$	124
4.7. Нахождение одновременных собственных состояний системы операторов $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}_z$	126
4.7.1. Собственные значения и собственные функции оператора проекции спина $\hat{S}_z$	126
4.7.2. Нахождение одновременных собственных функций полной системы операторов $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}_z$	128
Предметный указатель	129
Именной указатель	131

Предисловие

Существуют объективные трудности ознакомления с основами квантовой механики студентов младших курсов университетов и высших учебных заведений, ещё слабо владеющих основными приёмами математического анализа. Соблазнительной поэтому является идея о замене изучения трудных физических основ квантовой механики изучением её математического аппарата. И даже довольно широко бытует мнение, что сначала надо изучить «математику» квантовой механики, а уж потом начнёшь понимать её «физику».

В данном учебном пособии предпринята попытка облегчить процесс ознакомления студентов с квантовой механикой, начинающих знакомиться с её основами.

Поэтому в этом учебном пособии разбирается только одна задача, пожалуй, самая основная задача современной квантовой механики — задача построения теории атома с одним-единственным электроном — атома водорода. Эта задача исторически явилась главной задачей, решение которой привело к построению существующей квантовой теории. После теории атома водорода квантовая механика смогла практически сразу развить теорию остальных атомов, молекул и твёрдых тел, атомных ядер и элементарных частиц.

В первой части предлагаемого вниманию читателя учебного пособия подробно изложена в историческом аспекте так называемая «старая», или «квазиклассическая», квантовая теория нерелятивистского атома водорода с покоящимся ядром.

Во второй части пособия рассмотрена строгая квантовая теория этого атома водорода с обсуждением отдельных основных положений квантовой механики, которые необходимы для понимания строгой квантовой теории атома водорода.

Пособие начинается с элементарной классической модели атома Дж. Дж. Томсона 1903 г., знаменитой модели «пудинга» (рисовой каши с изюмом). В этой модели атома атомное ядро представлялось в виде однородно заряженного положительным электричеством механически твёрдого шара с размерами атома, в который погружены подвижные точечные клас-

сические электроны. Изложены причины, по которым в 1911 г. от этой модели атома пришлось отказаться в связи с экспериментальным открытием Резерфордом точечного массивного атомного ядра малых размеров, находящегося внутри атома, в котором сосредоточена практически вся масса атома.

Классическая модель атома водорода Резерфорда с точечным ядром столкнулась, однако, с очень серьёзной трудностью, трудностью «падения электрона на ядро» (т.е. отсутствия у атома основного состояния, которое тем не менее имелось в неправильной модели Дж. Дж. Томсона).

Выход из затруднительного положения был найден Бором, предложившим в 1913 г. на основе чисто классической теории атома Резерфорда первую успешную квантовую теорию атома водорода, объяснившую количественно экспериментально наблюдаемый спектр излучения атома водорода с точностью 5–6 значащих цифр. Бор сознательно пошел на отказ от ряда основных положений классической механики и электродинамики, чётко зафиксировав этот свой отказ в своих знаменитых «постулатах Бора».

Бор отобрал из всех возможных по классической механике круговых орбит электрона в атоме водорода набор «стационарных орбит», двигаясь по которым электрон, по предположению Бора, не излучает электромагнитные волны. По постулату Бора, атом излучает (или поглощает) электромагнитное излучение только тогда, когда электрон «перескакивает» с одной стационарной орбиты на другую стационарную орбиту.

В 1916 г. Зоммерфельд усовершенствовал теорию Бора, включив в неё помимо круговых произвольные эллиптические орбиты. Он сформулировал при этом в общем виде так называемые «условия квантования» для отбора стационарных орбит для произвольной классической механической системы. Новых орбит в теории Бора атома водорода Зоммерфельд, однако, не получил. Случайно Бор оказался прав, ограничившись рассмотрением только круговых орбит. Но построив совокупность квантовых эллиптических орбит, Зоммерфельд обнаружил среди них группы орбит, состоящие из нескольких орбит, имеющих одинаковую энергию, и тем самым открыл очень важный в квантовой механике эффект вырождения квантовых уровней. В предлагаемом учебном пособии довольно полно изложена теория Зоммерфельда атома водорода, с учётом эффекта «пространственного квантования» орбит.

В отличие от Зоммерфельда, однако, мы оставили в теории так называемые «проникающие в ядро орбиты», представляющие собой эллиптические орбиты, вырождающиеся в дважды покрытые отрезки с одним концом на ядре (соответствующие орбитальному квантовому числу l , равному нулю), но отбросили эллиптические орбиты, представляющие собой круги (соответствующие квантовому числу l , равному главному квантовому чис-

лу n). Зоммерфельд в своей теории атома водорода проникающие орбиты не рассматривал.

Во второй части нашего учебного пособия мы уделяем большое внимание квантовой теории интегралов движения, вводим понятие «полной системы интегралов движения» и использования её собственных чисел в качестве «квантовых чисел» для нумерации стационарных состояний, соответствующих вырожденным стационарным уровням. Все эти вопросы излагаются исключительно на примере теории атома водорода. Тем самым мы излагаем общую полную квантово-механическую теорию квантовых чисел.

В предлагаемом учебном пособии мы ограничились полным изложением только вопросов, связанных с дискретными энергетическими уровнями атома водорода, и совсем не обсуждаем состояния непрерывного спектра этого атома, описывающие процессы рассеяния электрона на протоне и ионизации атома. Не рассмотрены также и более тонкие детали спектра атома водорода, связанные с интенсивностями отдельных спектральных линий его спектра, вероятностями квантовых переходов, тонкой и сверхтонкой структурой линий и т. д. Это вывело бы нас далеко за пределы нашей основной задачи начального ознакомления читателя с основами квантовой механики.

Надеемся, что предлагаемое учебное пособие поможет всем желающим по возможности с меньшим трудом ознакомиться с основными идеями современной квантовой теории.

ГЛАВА 1

Классическая теория атома водорода

1.1. Модель атома Дж. Дж. Томсона

Открыв электрон (в 1897 г.), Дж. Дж. Томсон в 1903 г. предложил свою, ещё не совершенную модель атома (в частности, модель атома водорода, которую мы только и будем ниже рассматривать).

Модель атома Дж. Дж. Томсона была в основном физически правильной, так как была электрической по своей природе. В модели считалось, что в атоме имеется некоторое число отрицательно заряженных точечных электронов, которые погружены в «размазанный» в пространстве положительный электрический заряд, имеющий форму шара, который удерживает находящиеся внутри него электроны кулоновскими силами притяжения. Положительный заряд образует «положительную сердцевину» атома, причём Дж. Дж. Томсон предположил, что электрический заряд сердцевины равен по абсолютной величине суммарному электрическому заряду всех электронов атома, так чтобы в целом он был бы электрически нейтрален.

Модель атома Дж. Дж. Томсона сравнивали с пудингом (рисовой кашей с изюминками). Существенным недостатком этой модели было неверное представление о положительной сердцевине. Компактное, практически *точечное* атомное ядро ещё не было открыто. Его открыл Резерфорд в 1911 г. на основе проведённых его сотрудниками Гейгером и Марсденом экспериментов, хотя ещё в 1900 г. Ленард, пропуская быстрые катодные лучи через тонкие слои вещества, уже обнаружил, что атомы должны быть почти пустыми.

Согласно модели Дж. Дж. Томсона, положительный заряд атома водорода представляет собой однородно заряженный шар радиуса a с объёмной плотностью электрического заряда, равной

$$\rho = e : \frac{4}{3}\pi a^3 = \frac{3e}{4\pi a^3},$$

где $e = |e|$ — абсолютная величина заряда электрона. В этот шар погружён один-единственный электрон. Так как атом водорода электрически нейтрален, то положительный заряд шара должен равняться e (тогда $e + (-e) = 0$).

Найдём электрическую потенциальную энергию $V(\mathbf{r}) = -e\varphi(\mathbf{r})$ электрона, находящегося в точке $\mathbf{r}$ в модели атома Дж. Дж. Томсона; здесь $\varphi(\mathbf{r})$ — потенциал электрического поля, создаваемого положительной сердцевиной в точке $\mathbf{r}$.

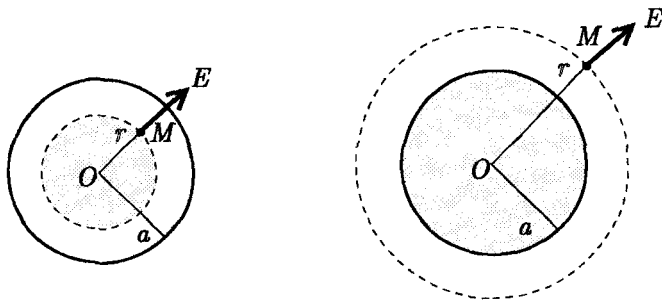


Рис. 1.1

Рассчитаем абсолютное значение модуля напряжённости $E(r)$ электрического поля положительно заряженного шара в произвольной точке M на расстоянии r от центра шара.

Рассмотрим сначала случай $r < a$, когда электрон находится внутри заряженного шара. Через точку M , в которой мы хотим рассчитать напряжённость электрического поля, проведём воображаемую сферу с центром, совпадающим с центром O шара. Применим к ней теорему Гаусса. Электрический поток, т. е. поток векторного поля электрической индукции, вытекающий наружу через указанную сферу, равен

$$\int_S D_n dS = 4\pi r^2 \varepsilon_0 E;$$

заряд Q , находящийся внутри этой сферы, равен

$$Q = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho = \frac{4\pi}{3} r^3 \cdot \frac{3e}{4\pi a^3} = e \frac{r^3}{a^3}.$$

Следовательно, согласно теореме Гаусса,

$$4\pi r^2 \varepsilon_0 E = e \frac{r^3}{a^3},$$

а потому

$$E = E(r) = \frac{er}{4\pi\epsilon_0 a^3} \quad \text{при } r \leq a.$$

Как видим, напряжённость $E(r)$ электрического поля внутри шара линейно возрастает с увеличением r от значения $E(0) = 0$ до значения $E(a) = e/4\pi\epsilon_0 a^2$ при $r = a$.

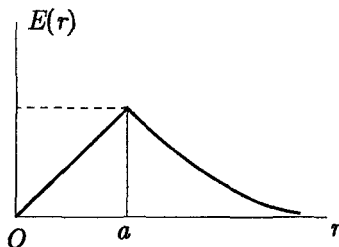


Рис. 1.2

Рассмотрим теперь случай $r > a$, когда точка M находится вне шара. Применяя теорему Гаусса к воображаемой сфере с центром в центре O шара, проведённой через точку M , находящуюся на расстоянии r от центра шара, получим

$$4\pi r^2 \epsilon_0 E = e.$$

Заряд Q внутри сферы любого радиуса $r \geq a$ равен заряду e шара. Таким образом, вне шара

$$E = E(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{при } r \geq a;$$

получили результат, как если бы вместо заряженного шара имели точечный заряд величины e , находящийся в центре O шара.

График зависимости $E(r)$ от r выглядит так, как показано на рисунке.

Найдём теперь потенциал φ рассматриваемого электрического поля. В силу сферической симметрии электрического поля заряженного шара, потенциал φ зависит только от расстояния $r = |\mathbf{r}|$ от точки наблюдения до центра шара, т.е. $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r)$. Так как

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi,$$

то для радиальной компоненты напряжённости электрического поля имеем следующее соотношение:

$$E_r(r) \equiv E(r) = -\frac{d\varphi(r)}{dr}.$$

Интегрируя это равенство по r от некоторого r до ∞ , с учётом условия $\varphi(\infty) = 0$ (предполагаем, что значение электрического потенциала на бесконечности равно нулю), получаем

$$\int_r^{\infty} E(r) dr = - \int_r^{\infty} \frac{d\varphi(r)}{dr} dr = \varphi(r).$$

Следовательно, для потенциала имеем простую формулу:

$$\varphi(r) = \int_r^{\infty} E(r) dr.$$

Рассмотрим сначала случай, когда $r > a$; тогда

$$\varphi(r) = \int_r^{\infty} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \Big|_r^{\infty} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r};$$

в случае $r < a$ получаем, что

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \int_r^a E(r) dr + \varphi(a) = \int_r^a \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a^3} r dr + \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a} = \\ &= \frac{e}{8\pi\epsilon_0 a^3} r^2 \Big|_r^a + \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a} = \frac{e}{8\pi\epsilon_0 a} - \frac{e}{8\pi\epsilon_0 a^3} r^2 + \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a} = \\ &= \frac{3e}{8\pi\epsilon_0 a} - \frac{e r^2}{8\pi\epsilon_0 a^3}. \end{aligned}$$

Таким образом, потенциальная энергия электрона, находящегося на расстоянии r от центра шара, равна $V(r) = -e\varphi(r)$ (знак минус здесь

появился по той причине, что заряд электрона равен минус e). Таким образом,

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} & \text{при } r \geq a, \\ -\frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 a} + \frac{e^2 r^2}{8\pi\epsilon_0 a^3} & \text{при } r \leq a; \end{cases}$$

график зависимости $V(r)$ показан на рисунке.

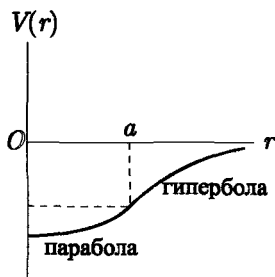


Рис. 1.3

Получим теперь уравнения движения электрона в модели атома Дж. Дж. Томсона. Это нужно сделать, чтобы найти спектр электромагнитного излучения, испускаемого возбуждённым атомом.

Если электрон в начальный момент находился в центре O положительно заряженного шара и имел нулевую скорость, то он и в дальнейшем будет оставаться в точке O , будет покоиться в этой точке, никакого движения электрона в атоме не происходит. Имеем так называемый «невозбуждённый атом», находящийся, как говорят, в «основном состоянии».

Так как электрон в этом состоянии атома не движется, то атом не излучает никаких электромагнитных волн, а согласно классической электродинамике, чтобы электрон излучал электромагнитные волны, он должен двигаться ускоренно.

Предположим теперь, что электрону, находящемуся в основном состоянии, сообщили каким-то образом дополнительную энергию, скажем, в момент времени $t = 0$ его сместили из центральной точки O в другую точку A внутри или вне заряженного шара и отпустили.

Тогда при $t \geq 0$ электрон начнёт двигаться и двигаться ускоренно под действием потенциального поля сил, притягивающего его к точке O . При этом электрон начнёт излучать электромагнитные волны и непрерывно те-

рять свою энергию, пока наконец через бесконечное время не потеряет всю энергию возбуждения и снова не окажется в точке O . Возбуждённый атом вернётся тогда в основное состояние.

Изучим движение электрона в возбуждённом атоме. Не будем рассматривать самое общее движение электрона в потенциальном поле $V(r)$, когда электрон часть времени проводит вне заряженного шара или вообще всё время движется вне шара. Такие движения в модели Дж. Дж. Томсона атома водорода не имеют физического смысла.

Рассмотрим только важный случай, когда энергия E электрона отрицательная и близка к энергии основного состояния атома. В основном состоянии электрон покоится в центре заряженного шара.

Тогда электрон будет двигаться в малой окрестности точки O . При этом потенциальную энергию $V(r)$ можно приближённо считать заданной в следующем упрощённом «осцилляторном виде»:

$$V(r) = -V_0 + \frac{f r^2}{2},$$

где

$$V_0 = \frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 a}, \quad f = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^3};$$

коэффициент f называется «коэффициентом квазиупругой силы». Сила, действующая на электрон, теперь даётся формулой:

$$\mathbf{F} = -\text{grad } V = -f \mathbf{r};$$

это обычная механическая сила.

Характер движения электрона в окрестности центра O шара при малой энергии $E \approx -V_0$, $E > -V_0$, иллюстрирует частный случай, когда электрон движется по малому отрезку вдоль прямой, проходящей через центр шара, например, вдоль оси x . Тогда уравнение движения запишется в виде:

$$m \ddot{x} = F_x = -f x$$

или

$$m \ddot{x} + f x = 0;$$

отсюда, разделив обе части уравнения на m , получим уравнение гармонических колебаний

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0,$$

$$\omega_0^2 = \frac{f}{m},$$

общее решение которого имеет вид:

$$x = C_1 \cos(\omega_0 t) + C_2 \sin(\omega_0 t),$$

где C_1, C_2 — произвольные константы интегрирования. Общее решение уравнения гармонических колебаний можно представить также в виде:

$$x = a \cos(\omega_0 t + \varphi),$$

где a, φ — произвольные постоянные (a — амплитуда, φ — начальная фаза).

Легко показать, что самое общее движение электрона при малой энергии $E \approx -V_0$, $E > -V_0$ будет периодическим с частотой

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m a^3}}.$$

Рассматриваемые движения при $E \approx -V_0$, $E > -V_0$ описывают «возбуждённые состояния» атома. Двигаясь ускоренно с частотой ν_0 , электрон излучает электромагнитные волны с этой частотой ν_0 , теряет энергию возбуждения и переходит через бесконечное время в основное состояние, т. е. попадает в точку O и далее остаётся в этой точке.

Так что линейчатый спектр атома водорода в модели Дж. Дж. Томсона состоит из одной-единственной спектральной линии частоты ν_0 . На самом деле атомный спектр атома водорода имеет не одну, а много, даже бесконечное число спектральных линий.

Если теперь предположить, что частота ν_0 по порядку величины равна экспериментально наблюдаемой частоте колебаний электронов в атомах, т. е., грубо говоря, частоте световых волн (возбуждённые атомы испускают электромагнитные волны в основном в оптическом диапазоне), то можно считать, что $\nu_0 = 10^{15}$ Гц, т. е. что частота ν_0 нам известна по порядку величины. Тогда из приведённой формулы для ν_0 можно рассчитать значение «радиуса атома»:

$$a = \sqrt[3]{\frac{e^2}{16\pi^3\epsilon_0 m \nu_0^2}}.$$

Подставив в эту формулу значения атомных констант:

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}, \quad m = 0,9 \cdot 10^{-30} \text{ кг}, \quad \epsilon_0 = 0,885 \cdot 10^{-11} \text{ Ф/м}$$

и значение $\nu_0 = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, получим

$$a = 1,86 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

приходим к правильному порядку величины размера атома водорода, имеющего линейные размеры порядка $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$.

Модель Дж. Дж. Томсона, как видим, предсказывает правильный порядок размеров атомов.

Несмотря на грубость и даже ошибочность (в отношении существования у атома атомного ядра точечных размеров), модель атома Дж. Дж. Томсона даёт хотя и грубое, но в основном правильное описание атома и процесса излучения им электромагнитных волн.

В виде модели «упруго связанного электрона» модель атома Дж. Дж. Томсона широко используется в настоящее время для получения оценок порядков величин процессов излучения атомами электромагнитных волн и взаимодействия электромагнитных волн с атомами. Эта модель впоследствии была заменена правильной квантовой моделью Бора–Резерфорда.

1.2. Классический эффект Зеемана

Знаменитый голландский физик Лоренц, начиная с первой своей работы 1875 г., трудился над созданием общей теории вещества, которую впоследствии стали называть «электронной теорией». Сам Лоренц, однако, называл её долгое время «ионной теорией». Основы своей теории Лоренц полно изложил в книге «Теория электронов и её применение к явлениям света и теплового излучения» (знаменитой «Теории электронов»), вышедшей в 1907 г. через 10 лет после открытия электрона Дж. Дж. Томсоном в 1897 г.

Лоренц предположил, что все тела состоят из положительно и отрицательно электрически заряженных микрочастиц — ионов, нейтрализующих электрические заряды друг друга. Большинство частиц связаны в нейтральные атомы некими упругими, точнее, «квазиупругими» силами, другие — свободные, способные беспрепятственно перемещаться внутри тела.

Микрочастицы вещества Лоренц представлял себе наподобие ионов электролита и называл их поэтому долгое время «ионами», хотя фактически речь у него шла об электронах и атомных ядрах.

Электрические и магнитные свойства тел Лоренц объяснял смещениями и перемещениями заряженных микрочастиц в телах. Электрический ток

в проводнике, например, — это поток электрически заряженных микрочастиц, движущихся внутри проводника.

До Лоренца электрические атомно-молекулярные представления о строении вещества в середине XIX в. развивал Вебер, ученик и коллега знаменитого математика Гаусса.

Теория квазиупругого электрона смогла объяснить эффект Зеемана, аномальную оптическую дисперсию, магнитное двойное лучепреломление. Теорию квазиупругого электрона в 1912 г. сменила теория Бора, о которой мы подробно будем говорить ниже.

Особенным успехом электронной теории Лоренца стало объяснение эффекта Зеемана.

Молодой Зееман приступил к исследованиям в Лейденском университете, когда в нём уже долгие годы трудился Лоренц, и в самом начале своей научной карьеры, в 1896 г., открыл «эффект Зеемана», примерно в то время, когда Дж. Дж. Томсон проводил эксперименты с катодными лучами.

Зееман обнаружил, что спектральные линии спектра атома, наблюдаемые с помощью спектрографа большой разрешающей силы, при помещении источника света (скажем, пламени газовой горелки, в которое вносился кусочек натрия) в магнитное поле, расщепляются на три отдельные спектральные линии, т. е. превращаются в тройки близко расположенных линий или компонент (знаменитые «зеемановские триплеты»). При этом величина расщепления по частоте оказалась прямо пропорциональной величине индукции B магнитного поля, наложенного на источник света.

«За исследование влияния магнетизма на процессы излучения» (за открытие и объяснение эффекта Зеемана) в 1902 г. Лоренцу и Зееману была присуждена вторая в истории этих премий Нобелевская премия.

Изложим теорию эффекта Зеемана в рамках модели атома водорода Дж. Дж. Томсона. Сам Лоренц формулировал её в рамках квазиупругой электронной теории.

1.2.1. Теория Лоренца эффекта Зеемана

Возбужденный атом в модели Дж. Дж. Томсона излучает электромагнитные волны и при наложенном на него внешнем магнитном поле. Магнитное поле будем считать однородным, имеющим индукцию B , направленную по оси z декартовой системы координат, в начале O которой находится центр шарообразной сердцевины атома. Как мы показали, спектр

излучения атома без магнитного поля состоит из единственной спектральной линии с угловой частотой $\omega_0 = \sqrt{\frac{f}{m}}$.

Рассмотрим движение электрона в атоме при наличии магнитного поля. Пусть электрон имеет массу m и заряд $-e$ ($e = |e|$) и находится в точке с радиус-вектором $\mathbf{r}$, отсчитанным от O . Он притягивается к центру атома квазиупругой, фактически кулоновской, силой $\mathbf{F}_{\text{упр.}} = -f\mathbf{r}$, где f — «коэффициент жёсткости» силы. На электрон действует также сила Лоренца $\mathbf{F}_K = -e[\mathbf{v}, \mathbf{B}]$, где $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$ — мгновенная скорость электрона.

Таким образом, векторное уравнение движения электрона имеет следующий вид:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -f\mathbf{r} - e[\dot{\mathbf{r}}, \mathbf{B}], \quad \ddot{\mathbf{r}} + \omega_0^2 \mathbf{r} = -\frac{e}{m}[\dot{\mathbf{r}}, \mathbf{B}],$$

где $\omega_0 = \sqrt{\frac{f}{m}}$ — угловая частота, с которой колеблется электрон в атоме без поля ($B = 0$).

Так называемой силой трения излучения мы здесь пренебрежём, так как она нужна лишь для объяснения ширины спектральной линии.

Так как в рассматриваемых декартовых координатах

$$[\dot{\mathbf{r}}, \mathbf{B}] = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \dot{x} & \dot{y} & \dot{z} \\ 0 & 0 & B \end{vmatrix} = \dot{y}B\mathbf{i} - \dot{x}B\mathbf{j},$$

то имеем следующую систему трёх обыкновенных дифференциальных уравнений движения электрона в магнитном поле:

$$\begin{cases} \ddot{x} + \omega_0^2 x = 2\omega_L \dot{y}, \\ \ddot{y} + \omega_0^2 y = -2\omega_L \dot{x}, \\ \ddot{z} + \omega_0^2 z = 0, \end{cases}$$

в которых величина $\omega_L = \frac{eB}{2m}$ имеет размерность частоты и называется «ларморовой частотой».

Приведённая система уравнений описывает движения электрона в атоме с наложенным магнитным полем.

Первые два уравнения системы не содержат z , а третье — x и y . Следовательно, система трёх уравнений распадается на систему первых двух уравнений и одно третье уравнение.

Для решения системы первых двух уравнений введём комплексную величину

$$\zeta = x + iy,$$

которая, как легко убедиться, удовлетворяет следующему дифференциальному уравнению:

$$\ddot{\zeta} - 2i\omega_L\dot{\zeta} + \omega_0^2\zeta = 0.$$

Решение этого уравнения будем искать в виде: $\zeta = A e^{i\omega t}$, где A — комплексная амплитуда и ω — угловая частота (A и ω — некоторые постоянные). Подставляя это выражение в уравнение, получим уравнение:

$$(-\omega^2 + 2\omega_L\omega + \omega_0^2)A = 0;$$

следовательно,

$$\omega^2 - 2\omega_L\omega - \omega_0^2 = 0.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_1, & \text{где } \omega_1 &= \omega_L + \sqrt{\omega_L^2 + \omega_0^2}, \\ \omega &= -\omega_2, & \text{где } \omega_2 &= -\omega_L + \sqrt{\omega_L^2 + \omega_0^2}; \end{aligned}$$

здесь мы сразу вводим удобные нам для дальнейшего величины ω_1 и ω_2 .

Величина $\frac{eB}{2m} = \omega_L$ называется ларморовой частотой в честь английского физика Лармора, который в 1895 г. первым теоретически описал круговое движение классической заряженной точечной частицы в однородном магнитном поле в перпендикулярной полю плоскости (ларморову прецессию).

При достижимых в лаборатории магнитных полях с хорошим приближением практически всегда выполняется неравенство $\omega_L \ll \omega_0$, т.е. магнитное поле B можно считать слабым. При $B = 0$ имеем $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0 = \sqrt{\frac{f}{m}}$.

При малых $B \neq 0$ в линейном приближении по B получим приближённые формулы:

$$\omega_1 \approx \omega_0 + \frac{eB}{2m}, \quad \omega_2 \approx \omega_0 - \frac{eB}{2m},$$

из которых видим, что отличие частот ω_1 и ω_2 от частоты ω_0 одинаково по абсолютной величине и прямо пропорционально величине индукции B магнитного поля.

Таким образом, имеем два решения:

$$\zeta_1 = A_1 e^{i\omega_0 t + i\omega_L t}, \quad \zeta_2 = A_2 e^{-i\omega_0 t + i\omega_L t},$$

причём

$$A_1 = a_1 e^{i\varphi_1}, \quad A_2 = a_2 e^{-i\varphi_2},$$

где a_1, a_2 — произвольные амплитуды, φ_1, φ_2 — произвольные начальные фазы.

Возвращаясь к действительным величинам, приходим к следующим окончательным формулам решений:

$$\begin{aligned} x_1 &= a_1 \cos(\omega_0 t + \omega_L t + \varphi_1), & x_2 &= a_2 \cos(\omega_0 t - \omega_L t + \varphi_2), \\ y_1 &= a_1 \sin(\omega_0 t + \omega_L t + \varphi_1), & y_2 &= -a_2 \sin(\omega_0 t - \omega_L t + \varphi_2), \\ z_1 &= 0, & z_2 &= 0, \end{aligned}$$

описывающим два возможных независимых движения электрона в атоме с наложенным магнитным полем.

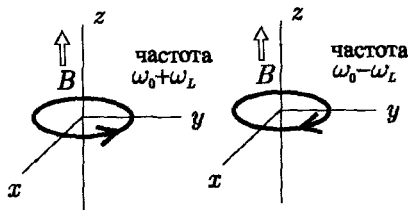


Рис. 1.4

Первое решение (с большей частотой $\omega_0 + \omega_L$) описывает равномерное вращение электрона по окружности в координатной плоскости xOy в направлении против часовой стрелки, если смотреть на это вращение электрона с положительного конца оси z . Второе решение (с меньшей частотой $\omega_0 - \omega_L$) описывает равномерное вращение электрона по окружности в координатной плоскости xOy в направлении по часовой стрелке, если смотреть на это вращение с положительного конца оси z .

Кроме найденных, имеем ещё независимое решение третьего уравнения рассматриваемой системы уравнений — линейное гармоническое коле-

вание вдоль оси z с угловой частотой ω_0 :

$$\begin{aligned}x_3 &= 0, \\y_3 &= 0, \\z_3 &= a_3 \cos(\omega_0 t + \varphi_3),\end{aligned}$$

где a_3, φ_3 — произвольные амплитуда и начальная фаза. Магнитное поле не влияет на частоту электрона в движении вдоль магнитного поля.

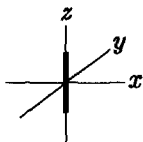


Рис. 1.5

Из трёх движений (прямолинейного вдоль оси z и двух круговых в плоскости xOy) можно составить произвольное общее движение электрона в атоме, находящемся в магнитном поле. Общее движение электрона в атоме является суперпозицией этих трёх движений.

Ускоренно движущийся атомный электрон излучает электромагнитные волны. В отсутствие внешнего магнитного поля ($B = 0$) он излучает электромагнитную волну с частотой ω_0 . При наложенном внешнем магнитном поле ($B \neq 0$), как видим, он излучает электромагнитные волны трёх близких частот $\omega_0, \omega_0 \pm \omega_L$.

1.2.2. Наблюдение эффекта Зеемана

Ещё Фарадей пытался обнаружить влияние магнитного поля на спектр, излучаемый атомами натрия. Он помещал натровое пламя горелки в сильное магнитное поле. Однако изменений в спектре ему наблюдать не удалось. В 1896 г., используя спектральный прибор большей разрешающей силы, чем у Фарадея, Зееман обнаружил этот эффект в эксперименте Фарадея, состоящий в расщеплении спектральных линий на три компоненты, который стал называться *эффектом Зеемана*.

Для наблюдения эффекта Зеемана источник света помещают в зазоре между полюсами электромагнита, по обмоткам которого пропускают постоянный электрический ток, создающий однородное магнитное поле между полюсами. Спектральный прибор, регистрирующий излучение, помещают так, чтобы источник света наблюдался либо в направлении, перпендикулярном оси магнита, т. е. в перпендикулярном направлении к полю (на рисунке

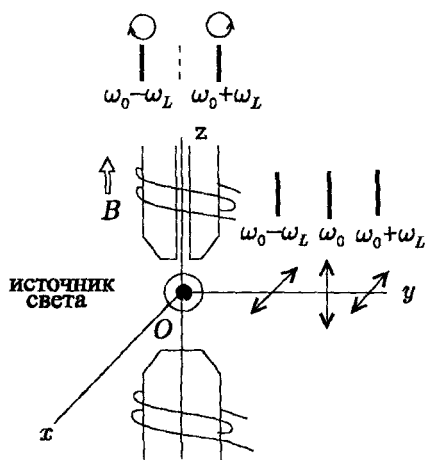


Рис. 1.6

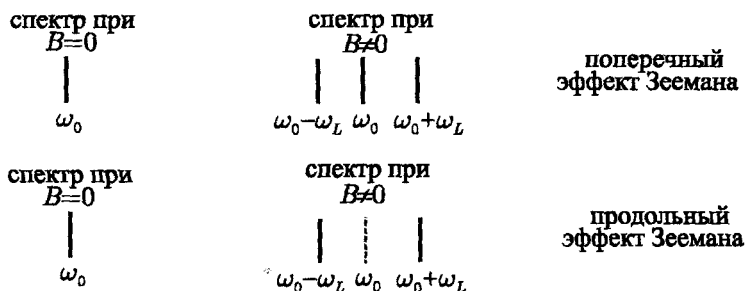


Рис. 1.7.

со стороны положительного конца оси y), либо в направлении вдоль оси магнита, т. е. в направлении вдоль поля (на рисунке с положительного конца оси z). Чтобы сделать последние наблюдения возможными, вдоль оси верхнего магнита просверливалось отверстие.

Если какую-нибудь линию атомного спектра сфокусировать на входную щель спектрографа, то при включении магнитного поля можно наблюдать, как эта линия расщепится на компоненты, причём величина расщепления по частоте будет пропорциональной индукции B магнитного поля. При этом каждая из компонент будет определённым образом поляризована, как это проиллюстрировано на рисунке 1.7, о чём мы ещё поговорим ниже.

Различают нормальный и аномальный эффекты Зеемана. При нор-

мальном эффекте, который мы здесь только и описываем и который открыл Зеeman и объяснил Лоренц в рамках классической физики, наблюдаются три компоненты в направлении, перпендикулярном магнитному полю, и две компоненты в направлении, параллельном магнитному полю, поляризованные так, как показано на рисунке.

Для объяснения аномального эффекта Зеemана, в котором спектральная линия расщепляется на большее чем три число компонент, нужно вводить *квантовые представления* и учитывать, в частности, что электрон обладает собственным внутренним моментом импульса — спином. Аномальный эффект Зеemана служит одним из основных экспериментальных доказательств наличия у электрона спина.

При поперечном нормальном эффекте Зеemана внешние (боковые) компоненты поляризованы линейно с направлением колебаний конца электрического вектора в волне, перпендикулярным магнитному полю, а внутренняя (центральная) компонента поляризована линейно в направлении колебаний конца электрического вектора волны, параллельном внешнему магнитному полю.

При продольном нормальном эффекте Зеemана расщеплённые компоненты поляризованы по кругу — правому или левому. Компонента с более высокой частотой поляризована по кругу с направлением движения конца электрического вектора волны против часовой стрелки, если смотреть с положительного конца оси z , т. е. по левому кругу. Компонента с более низкой частотой поляризована в противоположном направлении, по правому кругу, т. е. по часовой стрелке, если смотреть с положительного конца оси z .

Если бы заряд электрона был положительным, то ситуация была бы обратной. Зеeman наблюдал прямую ситуацию, так что он экспериментально доказал, что заряд атомного электрона — отрицательный, как и в экспериментах Дж. Дж. Томсона с катодными лучами.

Следуя Лоренцу, объясним, каковы должны быть поляризации спектральных линий зеemановского триплета или дублета.

Спектральная линия характеризуется интенсивностью, частотой и поляризацией. Самая общая поляризация монохроматической плоской электромагнитной волны определённой частоты — эллиптическая (правая или левая). Её частные случаи — линейная поляризация (в том или ином направлении, перпендикулярном направлению распространения волны), круговая по левому кругу, круговая по правому кругу.

Ускоренно движущийся электрический заряд непрерывно излучает электромагнитные волны. Предположим, что заряд совершает гармонические колебания с частотой ω_0 вдоль вертикальной прямой, изображённой

на рисунке, около точки O . Он излучает электромагнитные волны не вдоль направления своего движения, т. е. вверх или вниз, а в бока. Так устроена его индикатриса излучения, показанная на рисунке. Излучение, приходящее к нам по какому-либо направлению (на рисунке по направлению OM), будет линейно поляризовано, причём направление поляризации, т. е. направление движения конца электрического вектора на луче в волне, будет совпадать с направлением прямой, вдоль которой движется заряд. В направлении вверх–вниз, вдоль отрезка движения заряда, никакого излучения не будет.

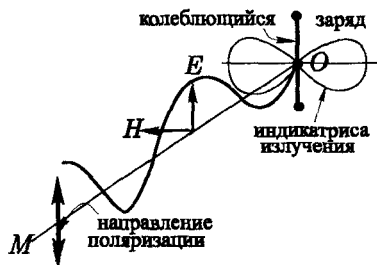


Рис. 1.8

При наблюдении центральной линии триплета в поперечном эффекте Зеемана мы имеем заряд, колеблющийся вверх–вниз по отрезку прямой с частотой ω_0 . Поэтому эта центральная линия линейно поляризована вдоль поля. В поперечном эффекте крутовые орбиты электрона с частотами $\omega_0 - \omega_L$ и $\omega_0 + \omega_L$ мы наблюдаем сбоку, и они кажутся нам отрезками прямых, вдоль которых электрон совершает гармонические колебания. Поэтому боковые линии триплета будут тоже линейно поляризованы перпендикулярно полю.

При наблюдении линий дублета в продольном эффекте Зеемана мы увидим две окружности, по которым движется электрон в плоскости xOy , при этом по окружности с меньшей круговой частотой $\omega_0 - \omega_L$ электрон движется по правому кругу, а с большей частотой $\omega_0 + \omega_L$ — по левому кругу. Соответственно мы наблюдаем волны с круговой поляризацией, поляризованные по правому и левому кругу.

Таким образом, теория Лоренца дала правильное объяснение поляризации линий в поперечном и продольном нормальном эффектах Зеемана. В этом заключался её основной успех.

Наблюдая в 1896 г. свой эффект, Зееман сумел измерить величину магнитного частотного расщепления спектральной линии, т. е. определить зна-

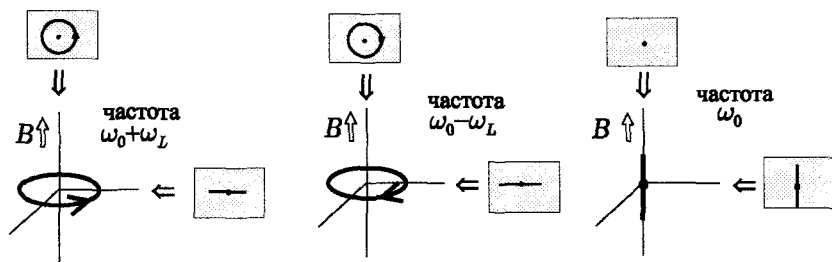


Рис. 1.9

чение ларморовой частоты $\omega_L = eB/2m$. Так как величина индукции B приложенного магнитного поля ему была известна, он смог, пользуясь изложенной здесь теорией Лоренца, найти отношение e/m для атомного электрона; оно оказалось равным:

$$\frac{e}{m} = 1,76 \cdot 10^{11} \frac{\text{Кл}}{\text{кг}},$$

т. е. имело в точности такое же anomalно большое значение и даже точно равное ему, как и для отношения e/m для корпускул катодных лучей в экспериментах Дж. Дж. Томсона.

Важнейшим достижением Зеемана было получение для внутриатомного электрона отношения заряда к массе e/m в точности такой величины, как и для корпускул катодных лучей в экспериментах Дж. Дж. Томсона.

Тем самым экспериментально впервые было доказано, что свободные электроны катодных лучей и связанные в атомах электроны, движущиеся внутри атомов и молекул, — одни и те же микрочастицы.

1.3. Формула Резерфорда

1.3.1. Открытие Резерфордом атомного ядра

Резерфорд приехал в 1897 г. из Новой Зеландии в Англию и, будучи молодым человеком, начал свою научную деятельность в Кавендишской лаборатории в Кембридже у Дж. Дж. Томсона. Но через восемь месяцев покинул эту лабораторию и стал работать самостоятельно сначала в Мак-Гиллском университете в Монреале в Канаде, а затем с 1907 г. в Манчестерском университете в Англии. В Кавендишскую лабораторию Резерфорд вернулся в 1919 г., став её директором, и работал в ней до смерти в 1937 г. (место директора ему уступил Дж. Дж. Томсон.)

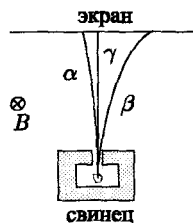


Рис. 1.10

Резерфорд заинтересовался исследованиями явления радиоактивности фактически сразу после её открытия (ещё в Кембридже у Дж. Дж. Томсона).

Радиоактивность солей урана была открыта французским учёным Беккерелем в 1896 г. и сразу же начала интенсивно исследоваться во Франции Марией и Пьером Кюри, которые в 1898 г. открыли сначала новый химический элемент *полоний*, испускающий сильное радиоактивное излучение, а в 1899 г. элемент *радий*, испускающий ещё более сильное излучение.

В 1903 г. Беккерелю, Кюри и Склодовской-Кюри была присуждена третья в истории этих премий Нобелевская премия «За открытие явления спонтанной радиоактивности и за исследования радиоактивного излучения».

В 1899 г. Резерфорд в своём знаменитом эксперименте показал, что радиоактивное излучение состоит из α -, β - и γ -лучей, на которые радиоактивный пучок лучей, испускаемых радиоактивным источником, расщепляется при помещении радиоактивного источника в магнитное поле. Магнитное поле сильно отклоняет β -лучи, существенно слабее отклоняет α -лучи, а на γ -лучи никак не действует. Вскоре Резерфорду стало ясно, что β -лучи представляют собой поток электронов, открытых Дж. Дж. Томсоном, а γ -лучи являются электромагнитными волнами.

Резерфорд решил заняться непонятными в то время α -лучами и выяснить их физическую природу. На это у него ушло 9 лет. Исследования α -лучей Резерфорд проводил в 1899–1907 гг. в Канаде, изучая процессы радиоактивных превращений химических элементов в экспериментах с α -лучами.

С истощающей полнотой Резерфорд исследовал превращения химических элементов при радиоактивных распадах, т. е. *ядерные реакции естественных радиоактивных распадов*, за что в 1908 г. удостоился Нобелевской премии по химии «За открытие трансмутации химических элементов».

Что касается физической природы α -частиц, она оказалась простой и не очень интересной. α -частицы являются двукратно ионизованными атомами гелия He^{++} , т. е. ядрами атомов гелия.

В 1908 г. Резерфорд вместе со своим сотрудником Гейгером сконструировали прибор для регистрации и счёта отдельных α -частиц — счётчик Гейгера и с его помощью окончательно доказал в 1909 г., что α -частицы являются дважды ионизованными атомами гелия, ядрами атома гелия. В дальнейших исследованиях в 1911 г. Резерфорд нашёл закон рассеяния α -частиц атомами различных химических элементов — формулу Резерфорда. Этот закон привёл его в 1911 г. к открытию атомного ядра.

Атомное ядро Резерфорд открыл, обратив внимание на эксперимент своих сотрудников Гейгера и Марсдена с рассеянием пучка α -частиц золотой фольгой (очень тонкой пластинкой золота).

Это открытие привело к общеизвестной знаменитой планетарной модели атома, согласно которой в центре атома имеется массивное положительно заряженное атомное ядро очень малых размеров, в котором сосредоточена практически вся масса атома и весь его положительный заряд, вокруг ядра вращаются атомные электроны.

Эта физическая модель атома была предложена Резерфордом с целью количественного объяснения экспериментов по рассеянию α -частиц на золотой фольге Гейгера и Марсдена. Результаты этих экспериментов сжато выражает знаменитая формула Резерфорда.

Исходя из того что в эксперименте Гейгера и Марсдена довольно значительное (хотя и небольшое) число α -частиц рассеивалось на большие углы $\theta \geq 90^\circ$, т. е. отлетало назад, Резерфорд сделал правильный вывод, что внутри атома существует компактное массивное атомное ядро, рассеяние на котором способно вызвать указанные большие отклонения. Образно Резерфорд сравнил наблюдаемое явление рассеяния α -частиц на большие углы в направлении назад при лобовом ударе α -частицы о ядро с невероятным событием отражения назад артиллерийского снаряда при лобовом ударе о каменную стену, по которой стреляют из орудия с близкого расстояния.

Размеры атомов имеют порядок $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$; размеры атомного ядра — порядок $1 \text{ Ф} = (\text{ферми}) = 10^{-13} \text{ см} = 10^{-15} \text{ м}$.

Эксперимент Гейгера и Марсдена Резерфорд интерпретировал, предположив, что явление рассеяния пучка α -частиц на золотой фольге сводится к рассеянию отдельных α -частиц из пучка на атомах золотой фольги. По предположению Резерфорда такие акты рассеяния происходят независимо, а мы наблюдаем совокупный суммарный эффект от всех них. Это предположение о независимых актах рассеяния справедливо только для тонкой фольги (поэтому эксперименты и проводились с фольгами, а не с пластинками).

Длина свободного пробега α -частицы в эксперименте была намного больше толщины фольги, так что при рассеянии α -частицы на ней не происходило, как говорят, многократных рассеиваний.

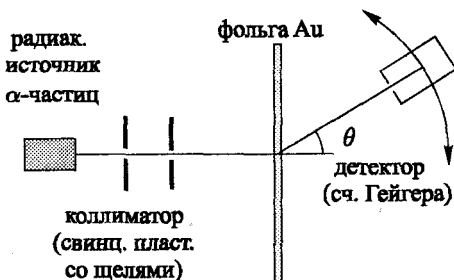


Рис. 1.11

Экспериментальная установка Гейгера и Марсдена имела вид, схематически показанный на рисунке. Измерялось число α -частиц, рассеянных в малый интервал углов θ , $\theta + d\theta$, φ , $\varphi + d\varphi$ при различных углах θ , φ . Направление, в котором устанавливался детектор, характеризуется не только полярным углом θ , изменяющимся от 0 до π , но также и азимутальным углом φ , изменяющимся от 0 до 2π , который характеризует поворот направления от рассеивателя на детектор вокруг направления падающего пучка; в эксперименте Гейгера и Марсдена рассеяние не зависело от азимутального угла φ .

Эксперименты по рассеянию α -частиц на золотой фольге Резерфорд количественно описал с помощью величины, ставшей впоследствии, можно сказать, самой основной в физике элементарных частиц, которая называется эффективным сечением рассеяния.

1.3.2. Эффективное сечение рассеяния

Дадим формальное определение эффективного сечения для рассеяния пучка любых частиц на любой мишени. Пусть исходный пучок характеризуется интенсивностью I_0 . Интенсивность параллельного пучка — это число частиц пучка, проходящих через единичную площадку, перпендикулярную пучку, в единицу времени, так что размерность интенсивности пучка равна

$$[I_0] = \frac{1}{\text{м}^2 \text{ с}}.$$

Рассмотрим частицы пучка, рассеянные в единицу времени мишенью в элемент телесного угла $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, построенный около заданного направления θ , φ . Так как $d\Omega$ бесконечно мало, то число рассеянных частиц

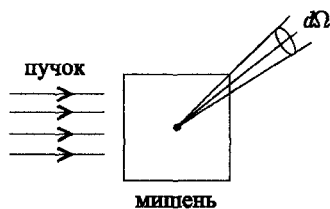


Рис. 1.12

в этот угол $d\Omega$ тоже будет бесконечно малым и пропорциональным $d\Omega$. Таким образом,

$$\begin{array}{l} \text{Число частиц, рассеянных} \\ \text{в телесный угол } d\Omega \text{ в единицу времени} \end{array} = I_{\theta, \varphi} d\Omega.$$

Размерность появившейся в этом соотношении величины $I_{\theta, \varphi}$

$$[I_{\theta, \varphi}] = \frac{1}{c}.$$

Дифференциальным эффективным сечением рассеяния называется отношение

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{I_{\theta, \varphi}}{I_0};$$

таким образом, размерность дифференциального эффективного сечения рассеяния равна

$$[\sigma] = \frac{[I_{\theta, \varphi}]}{[I_0]} = \frac{1}{c} : \frac{1}{\text{м}^2 \cdot c} = \text{м}^2,$$

т. е. дифференциальное эффективное сечение рассеяния имеет размерность площади; поэтому эту величину и называют сечением, более точно, эффективным сечением, так как всё же это не настоящая площадь.

Кроме дифференциального эффективного сечения рассеяния $\sigma(\theta, \varphi)$ рассматривают интегральное, или полное, сечение рассеяния, которое тоже является важнейшей величиной, характеризующей рассеяние частиц. Полным эффективным сечением называется интеграл

$$\sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sigma(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi;$$

в экспериментах измеряют зависимость полного сечения σ от энергии E налетающих частиц, т. е. функцию $\sigma(E)$. По характеру этой зависимости, оказывается, можно сделать заключения о характере сил, вызывающих рассеяние.

1.3.3. Вывод формулы связи функций эффективного сечения и прицельного параметра от угла рассеяния

Приступим к выводу формулы Резерфорда для дифференциального эффективного сечения $\sigma(\theta)$. В силу очевидной пространственной симметрии это сечение не зависит от азимутального угла φ , зависит только от полярного угла θ , поэтому мы используем для него обозначение $\sigma(\theta)$ вместо полного обозначения $\sigma(\theta, \varphi)$.

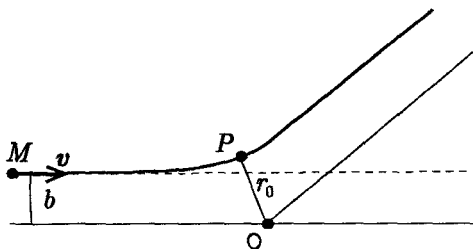


Рис. 1.13

Рассеяние α -частицы ядром Au происходит потому, что α -частица и ядро Au имеют положительные заряды и отталкиваются друг от друга кулоновскими силами, особенно сильными, когда α -частица находится на малом расстоянии от ядра. Потенциальная энергия взаимодействия α -частицы и ядра Au , находящихся на расстоянии r друг от друга, таким образом, равна

$$V(r) = \frac{Z Z' e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

где Ze — заряд α -частицы и $Z'e$ — заряд ядра Au , $e(e = |e|)$ — заряд электрона.

На рисунке изображена траектория α -частицы, налетающей на ядро Au , массу этого ядра считаем бесконечно большой, так что это ядро всё время покоится в точке O . α -частица массы M прилетает из бесконечности вдоль изображённой на рисунке пунктиром прямой с некоторой ско-

ростью v , причём механической отдачей ядра при налетании на него α -частицы мы пренебрегаем.

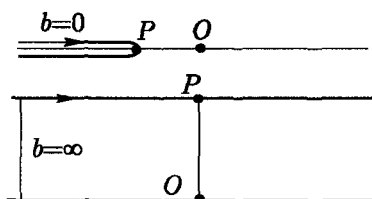


Рис. 1.14

По мере приближения к ядру α -частица отклоняется от прямолинейной траектории, достигает положения наибольшего сближения с ядром в точке P , а затем удаляется от ядра и улетает на бесконечность снова по некоторой прямолинейной траектории с постоянной скоростью v , равной скорости v , с которой она налетала на ядро. α -частица не может передать никакой энергии ядру, так как мы пренебрегли отдачей ядра и считаем, что энергия α -частицы настолько мала, что она не может перевести ядро в возбуждённое состояние.

Геометрические условия налетания α -частицы на ядро Au будем характеризовать величиной b , называемой прицельным параметром, которая определяется как расстояние прямой, по которой частица прилетает из бесконечности, до центральной прямой, мысленно проведённой через точку O параллельно прямой, вдоль которой налетает частица.

Очевидно, что если b задано, то угол рассеяния θ будет иметь определённое значение, и наоборот, т. е. существует функциональная зависимость: $\theta = \theta(b)$ или $b = b(\theta)$.

Если $b = 0$, то α -частица испытывает лобовое столкновение, т. е. возвращается назад по той же прямой, по которой она прилетела из бесконечности, достигнув точки наибольшего сближения P около ядра.

Если b будет большое, даже бесконечно большое, то α -частица не подлетит близко к ядру и поэтому будет всё время двигаться по первоначальной прямолинейной траектории с неизменной постоянной скоростью v , которую она имела на бесконечности, как показано на рисунке.

Оказывается, если функция $b = b(\theta)$ известна, то легко рассчитать функцию эффективного сечения рассеяния $\sigma(\theta)$.

Чтобы найти связь функций $b(\theta)$ и $\sigma(\theta)$, рассмотрим в бесконечном удалении от точки O плоское кольцо, мысленно построенное перпендикулярно направлению налетания α -частиц из бесконечности, с радиусами b

и $b + db$, показанное на рисунке. Из пучка налетающих α -частиц рассмотрим только частицы, прицельные параметры которых заключены в интервале $b, b + db$. Для них углы рассеяния будут лежать в некотором интервале $\theta, \theta + d\theta$. При этом при положительном $db > 0$ приращение $d\theta$ будет отрицательным. Все налетающие α -частицы, траектории которых пройдут через точки рассматриваемого кольца на бесконечности, рассеются в телесные углы с направлениями в интервале $\theta, \theta + d\theta$, причём $d\theta < 0$.

Если I_0 — интенсивность налетающего пучка α -частиц, то число рассеянных α -частиц очевидно равно:

$$I_0 2\pi b db = -I_\theta 2\pi \sin \theta d\theta;$$

знак минус появился потому, что $d\theta$ и db имеют противоположные знаки.

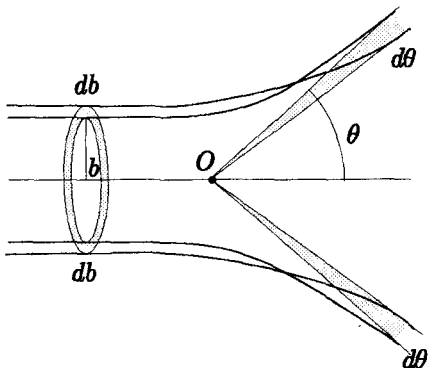


Рис. 1.15

По определению $\sigma(\theta) = I_\theta/I_0$, поэтому из приведённого соотношения непосредственно заключаем, что

$$\sigma(\theta) \sin \theta d\theta = -b db,$$

т. е. имеем формулу

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|,$$

которая позволяет рассчитать функцию $\sigma(\theta)$, если известна функция $b(\theta)$.

Здесь мы взяли модуль производной, так как производная $\frac{db}{d\theta}$ отрицательная. Сечение $\sigma(\theta)$, по определению, положительно.

1.3.4. Нахождение функции $b(\theta)$. Применение законов сохранения энергии и момента импульса

Найдём теперь функцию $b(\theta)$ для нашей задачи рассеяния α -частицы на бесконечно тяжёлом ядре.

Положение α -частицы в произвольной точке N траектории будем характеризовать расстоянием $ON = r$ и углом φ , показанными на рисунке. Мгновенная скорость $\mathbf{v}$ частицы в положении N имеет радиальную и тангенциальную составляющие: $\mathbf{v}_r$ и $\mathbf{v}_\varphi$. Если обозначить через $\mathbf{r}$ радиус-вектор частицы, идущий из точки O в точку N , то $\mathbf{v}_r \parallel \mathbf{r}$ и $\mathbf{v}_\varphi \perp \mathbf{r}$. Таким образом, радиальная компонента равна $v_r = \dot{r}$ и угловая компонента равна $v_\varphi = r \dot{\varphi}$. Здесь точки обозначают производные по времени. Следовательно, мгновенная кинетическая энергия частицы в точке N равна:

$$K = \frac{M}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2).$$

Мгновенная потенциальная энергия частицы в точке N равна

$$V = \frac{Z Z' e^2}{4\pi\epsilon_0 r};$$

это потенциальная энергия кулоновского взаимодействия точечной частицы заряда Ze в поле точечной частицы заряда $Z'e$, находящейся на расстоянии r от неё.

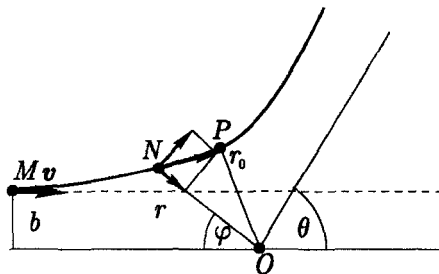


Рис. 1.16

Воспользуемся *законом сохранения энергии*. Сумма кинетической и потенциальной энергий движущейся α -частицы равна $K + V = \text{const}$ во все моменты времени движения её около ядра, несмотря на то что K и V по отдельности зависят от времени. Найдём значение константы const , рассмотрев налетающую частицу в бесконечном прошлом, когда она находилась на

бесконечном расстоянии от точки O . Очевидно, тогда $\text{const} = \frac{M v^2}{2}$ (при $r = \infty$ потенциальная энергия $V(r) = 0$).

Таким образом, согласно закону сохранения энергии, получаем соотношение

$$\frac{M}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + \frac{Z Z' e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{M v^2}{2};$$

разделив правую и левую его части на $\frac{M}{2}$, приходим к соотношению

$$\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 + 2 \frac{Z Z' e^2}{4\pi\epsilon_0 M} \frac{1}{r} = v^2.$$

Воспользуемся сокращённым обозначением

$$C = \frac{Z Z' e^2}{4\pi\epsilon_0 M v^2}$$

для появившейся здесь комбинации констант (обратите внимание на v^2 в знаменателе). Введя константу C , из приведённого соотношения получим следующее дифференциальное уравнение, выражающее закон сохранения энергии:

$$\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 + 2 \frac{C v^2}{r} = v^2.$$

Воспользуемся теперь *законом сохранения момента импульса*. Момент импульса движущейся частицы в положении N равен векторному произведению $[\mathbf{r}, M\mathbf{v}]$, где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор α -частицы, идущий из O в N , и $\mathbf{v}$ — вектор мгновенной скорости частицы в точке N ($\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$). Вектор мгновенной скорости $\mathbf{v} = \mathbf{v}_r + \mathbf{v}_\varphi$, причём $\mathbf{v}_r \parallel \mathbf{r}$ и $\mathbf{v}_\varphi \perp \mathbf{r}$. Поэтому момент импульса частицы даётся вектором $[\mathbf{r}, M\mathbf{v}_\varphi]$, а модуль этого вектора равен

$$|[\mathbf{r}, M\mathbf{v}_\varphi]| = r M v_\varphi = M r^2 \dot{\varphi}.$$

Следовательно, согласно закону сохранения момента импульса, имеем соотношение $M r^2 \dot{\varphi} = \text{const}$. Определим значение входящей в него константы const . Рассмотрим снова налетающую частицу, когда она была в бесконечном прошлом, т. е. очень далеко от точки O . Тогда модуль момента импульса нашей частицы очевидно был равен $M v r \sin \varphi$, так как $|[\mathbf{r}, M\mathbf{v}_\varphi]| = M v r \sin(\pi - \varphi) = M v r \sin(\varphi)$, поэтому $\text{const} = M v r \sin \varphi$.

Очевидно, что $r \sin \varphi = b$, где b — прицельный параметр, что непосредственно видно из треугольника AOC на рисунке. Таким образом, имеем соотношение

$$M r^2 \dot{\varphi} = M v b;$$

разделив правую и левую его части на $M r^2$, получим дифференциальное уравнение:

$$\dot{\varphi} = \frac{v b}{r^2};$$

оно выражает закон сохранения момента импульса.

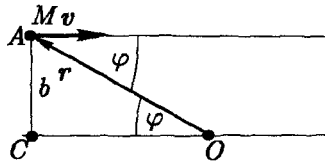


Рис. 1.17

Подставим теперь полученное выражение для $\dot{\varphi}$ в дифференциальное уравнение, полученное из закона сохранения энергии. Придём тогда к дифференциальному уравнению

$$\dot{r}^2 + r^2 \frac{v^2 b^2}{r^4} + 2 \frac{C v^2}{r} = v^2$$

или уравнению

$$\dot{r}^2 = v^2 - \frac{v^2 b^2}{r^2} - 2 \frac{C v^2}{r}.$$

Следовательно,

$$\dot{r} = \pm v \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{2C}{r}};$$

знак плюс следует брать для удаляющейся части траектории, т.е. траектории после достижения частицей точки наибольшего сближения $r = r_0$, а знак минус — для приближающейся части траектории, т.е. траектории до достижения частицей точки наибольшего сближения $r = r_0$.

Из вида полученного дифференциального уравнения можно сразу заключить, что траектория нашей частицы является симметричной кривой (до точки $r = r_0$ и после точки $r = r_0$). На самом деле траектория является ветвью гиперболы с фокусом в точке O .

Рассмотрим удаляющуюся часть траектории, взяв знак плюс перед корнем. Тогда имеем два дифференциальных уравнения:

$$\dot{r} = v \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{2C}{r}}, \quad \dot{\varphi} = \frac{vb}{r^2},$$

разделив второе уравнение на первое, получим ещё одно дифференциальное уравнение:

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{b}{r^2 \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{2C}{r}}},$$

из которого время t выпало. Интегрируя это уравнение, можно найти функцию $\varphi = \varphi(r)$.

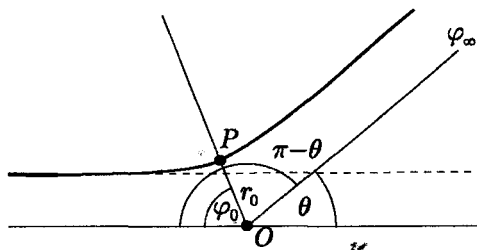


Рис. 1.18

Проинтегрируем правую и левую части приведённого уравнения по r от $r = r_0$ до $r = \infty$. Учтём симметрию траектории относительно отражения в прямой, соединяющей точку O с точкой наибольшего сближения P . Легко видеть, что $\varphi_0 = \frac{\pi - \theta}{2}$ и что $\varphi_\infty = \pi - \theta$. Таким образом,

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{d\varphi}{dr} dr = \varphi_\infty - \varphi_0 = \pi - \theta - \frac{\pi - \theta}{2} = \frac{\pi - \theta}{2},$$

то есть

$$\frac{\pi - \theta}{2} = \int_{r_0}^{\infty} \frac{b \, dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{2C}{r}}}.$$

В точке наибольшего сближения $r = r_0$ имеем условие $\dot{r} = 0$ (так как радиальная переменная r принимает в этой точке минимальное значение), т. е. точка $r = r_0$ является корнем уравнения

$$1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{2C}{r} = 0,$$

как это следует из полученного дифференциального уравнения для $\dot{r}$.

1.3.4.1. Вычисление интеграла

Чтобы взять интеграл в полученной формуле для $\frac{\pi - \theta}{2}$, используем замену переменной интегрирования $u = \frac{1}{r}$. Тогда $du = -\frac{dr}{r^2}$ и

$$\frac{\pi - \theta}{2} = \int_0^{u_0} \frac{b \, du}{\sqrt{1 - 2Cu - b^2 u^2}}.$$

Чтобы взять интеграл в правой части, дополним квадратичный трёхчлен в подкоренном выражении до полного квадрата:

$$\begin{aligned} 1 - 2Cu - b^2 u^2 &= -b^2 \left(u^2 + \frac{2C}{b^2} u + \frac{C^2}{b^4} \right) + \frac{C^2}{b^2} + 1 = \\ &= -b^2 \left(u + \frac{C}{b^2} \right)^2 + \frac{C^2}{b^2} + 1 = a^2 - x^2, \end{aligned}$$

где

$$x = b \left(u + \frac{C}{b^2} \right), \quad a = \sqrt{1 + \frac{C^2}{b^2}};$$

следовательно,

$$\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} = \int_{c/b}^{x_0} \frac{dx}{\sqrt{a^2 - x^2}} = \arcsin \frac{x}{a} \bigg|_{c/b}^{x_0},$$

где x_0 — корень уравнения $a^2 - x^2 = 0$ (при котором подкоренное выражение в знаменателе обращается в нуль), а следовательно, $x_0 = a$ (следует взять положительный корень). Таким образом, окончательно

$$\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} = \frac{\pi}{2} - \arcsin \left(\frac{\frac{C}{b}}{\sqrt{1 + \frac{C^2}{b^2}}} \right).$$

Вычислив интеграл, мы приходим к формуле

$$\frac{\theta}{2} = \arcsin \left(\frac{C}{\sqrt{b^2 + C^2}} \right),$$

а потому

$$\begin{aligned} \sin \frac{\theta}{2} &= \frac{C}{\sqrt{b^2 + C^2}}, \\ \operatorname{ctg}^2 \frac{\theta}{2} &= \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} - 1 = \frac{b^2 + C^2}{C^2} - 1 = \frac{b^2}{C^2}, \\ \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} &= \frac{b}{C}, \end{aligned}$$

т. е. окончательно имеем формулу

$$b = b(\theta) = C \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2},$$

которая определяет вид функции $b(\theta)$, описывающей зависимость прицельного расстояния b от угла рассеяния θ .

1.3.5. Формула Резерфорда

Получив функцию $b(\theta)$, найдём теперь функцию дифференциального эффективного сечения рассеивания $\sigma(\theta)$. Используя выведенную выше формулу, связывающую функции $\sigma(\theta)$ и $b(\theta)$, и только что полученную формулу для функции $b(\theta)$, получим, что

$$\frac{db}{d\theta} = -\frac{C}{2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}; \quad \sigma(\theta) = \frac{C \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}}{\sin \theta} \cdot \frac{C}{2 \sin^2 \frac{\theta}{2}} = \frac{C^2}{4 \sin^4 \frac{\theta}{2}},$$

т. е. окончательно приходим к знаменитой формуле Резерфорда

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z Z' e^2}{8\pi\epsilon_0 M v^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

для дифференциального эффективного сечения рассеяния α -частицы на ядре атома золота Au , которая количественно очень хорошо описала результаты экспериментов Гейгера и Марсдена. Из сравнения теоретических и экспериментальных кривых можно было определить, в частности, что для α -частицы $Z = 2$, $M = 4m_p$, т. е. что α -частица является ядром атома гелия.

Скорость v частиц взятого радиоактивного источника α -частиц была известна из экспериментов по отклонению пучка α -частиц этого источника электрическим и магнитным полями, из которых эта скорость была найдена по методу Дж. Дж. Томсона.

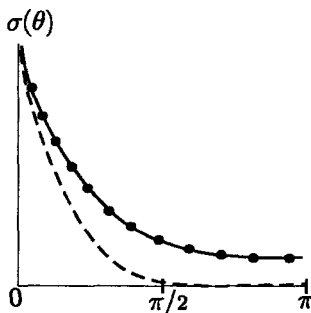


Рис. 1.19

На рисунке мы приводим график функции дифференциального эффективного сечения $\sigma(\theta)$ с наложенными на него экспериментальными точками. Пунктиром изображена кривая эффективного сечения $\sigma(\theta)$ для модели Дж.Дж.Томсона. *Различие этих кривых в особенности в области углов $\theta > \pi/2$ и позволило Резерфорду открыть атомное ядро в атоме.*

ГЛАВА 2

Квазиклассическая теория атома водорода

2.1. Теория Бора атома водорода

Займёмся теперь планетарной моделью Резерфорда атома водорода, в которой положительный заряд атома водорода и практически вся масса атома сосредоточены в атомном ядре, которое можно считать точечным и неподвижным, так что для потенциальной энергии $V(r)$ электрона в атоме водорода имеем формулу:

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

График функции $V(r)$ показан на рисунке 2.1. Эта функция всюду отрицательная, что соответствует силам притяжения. При $r = 0$ функция $V(r)$ обращается в отрицательную бесконечность. Поэтому электрон в основном состоянии атома водорода в модели Резерфорда, согласно представлениям классической физики, должен находиться на ядре и обладать бесконечной отрицательной энергией, что физически бессмысленно.

Так что в классической модели атома Резерфорда атом не имеет основного состояния.

Двигаясь в возбуждённом состоянии ускоренно по орбите вокруг ядра, электрон должен всё время непрерывно излучать электромагнитные волны и терять свою энергию, стремясь перейти в состояние со всё меньшей и меньшей энергией, при этом радиус его орбиты должен уменьшаться, так что в конце концов электрон должен упасть на ядро. При этом должна выделяться бесконечная энергия, так как $V(r) = -\infty$ при $r = 0$, чего быть не может.

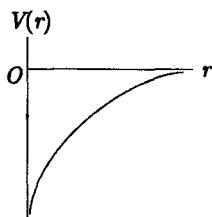


Рис. 2.1.

Неразрешимую в рамках классической физики проблему отсутствия падения на центр в планетарной модели Резерфорда атома водорода решила квантовая механика.

В 1913 г. Бор, исходя из квантовой гипотезы Планка, предложил успешную (т. е. очень хорошо согласующуюся с экспериментом — с точностью 5–6 значащих цифр, достижимой в оптических экспериментах) квантовую теорию планетарной модели атома водорода.

Атом водорода излучает не одну частоту (частоту ω_0 , как атом водорода в модели Дж. Дж. Томсона), а целый набор частот. Его спектр состоит из многих спектральных линий.

С целью объяснения экспериментально наблюдаемого линейчатого спектра атома водорода в рамках модели Резерфорда Бор в основу своей теории положил два постулата, так называемых «постулата Бора», которые фиксировали явным образом противоречия его теории с известными положениями классической физики (классической механики и классической электродинамики).

Постулат 1. *Из возможных в классической механике движений электрона в атоме водорода в природе осуществляются только некоторые: происходящие по так называемым «квантовым орбитам». Чтобы найти эти разрешённые природой орбиты электрона, надо применить «условия квантования».*

Двигаясь по разрешённой квантовой орбите, электрон обладает энергией E_n , где n — целое число, обозначающее номер орбиты.

Согласно этому постулату, движение электрона в атоме можно изучать, применяя законы классической механики, т. е. это движение происходит по одной из орбит классической механики, но надо учесть, что природа из возможных в классической механике движений (из всех возможных решений классических уравнений движения) выбрала, по известным только ей причинам, лишь некоторые определённые. Только движения электрона по отобранным орбитам обладают физическим смыслом и действительно происходят. Остальные движения, которые возможны в классической механике, не имеют физического смысла, никогда не осуществляются.

Постулат 2. *Двигаясь в атоме по квантовой орбите, несмотря на своё ускоренное движение, в противоречии с классической электродинамикой, электрон не излучает электромагнитных волн. Но могут происходить резкие перестройки движения электрона, при которых он совершает «квантовые скачки» с орбиты на орбиту.*

При этом, если скачок совершается с орбиты с большей энергией E_{n_1} на орбиту с меньшей энергией E_{n_2} , атом излучает фотон, частота кото-

рого определяется следующим условием Бора:

$$E_{n1} - E_{n2} = h\nu = \hbar\omega.$$

Если скачок совершается с орбиты с меньшей энергией E_{n2} на орбиту с большей энергией E_{n1} (такое может произойти, только тогда, когда атом находится в поле внешней электромагнитной волны), атом поглощает фотон (из электромагнитной волны), частота которого тоже определяется из условия Бора:

$$E_{n1} - E_{n2} = h\nu = \hbar\omega.$$

Согласно этому постулату, законы классической электродинамики, в частности, описывающие излучение возбуждёнными атомами электромагнитных волн, *неверны*. Во-первых, движущийся ускоренно в возбуждённом атоме электрон по некоторой разрешённой для него орбите, *не излучает в противоречии с классической электродинамикой никаких волн* (хотя и движется ускоренно). Во-вторых, его орбита непрерывно деформируется. В какой-то момент времени в атоме происходит внезапная «катастрофа», после которой электрон начинает двигаться по другой орбите, с меньшей энергией, снова не излучая никаких волн («перескакивает» с орбиты на орбиту). При этой катастрофе одновременно со скачком электрона из атома вылетает фотон с такой энергией, чтобы для атома в целом выполнялся закон сохранения энергии.

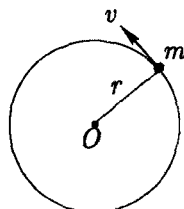


Рис. 2.2

Следуя Бору, рассмотрим только круговые орбиты электрона в атоме водорода в классической модели Резерфорда. Обозначим через r радиус круговой орбиты и через v скорость электрона на этой орбите. Очевидно, центростремительная сила, действующая на электрон на этой орбите, — это кулоновская сила, с которой положительно заряженное ядро притягивает отрицательно заряженный электрон. Следовательно,

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2},$$

то есть

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Энергия электрона на рассматриваемой круговой орбите равна сумме его кинетической энергии и потенциальной энергии:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}.$$

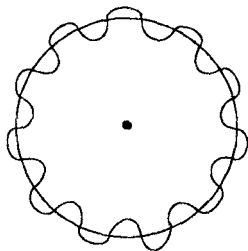


Рис. 2.3

Обратимся теперь к условию квантования. Здесь, однако, отступим от оригинального рассуждения Бора и воспользуемся дебройлевской длиной волны электрона. Работа де Бройля появилась в 1923 г., на десять лет позже рассматриваемой сейчас работы Бора.

С электроном, вращающимся со скоростью v по круговой орбите, по де Бройлю, связана волна с длиной $\lambda = h/mv$. Потребуем, чтобы на длине орбиты укладывалось ровно целое число длин дебройлевских волн, т.е. потребуем, чтобы выполнялось условие квантования:

$$2\pi r = n\lambda,$$

где $n = 1, 2, \dots$ — целое число, которое называется главным квантовым числом (это номер квантовой разрешённой орбиты). Так как $\lambda = h/mv$, то отсюда имеем условие:

$$2\pi r = \frac{nh}{mv}.$$

Следовательно,

$$mrv = n\hbar,$$

где $\hbar = h/2\pi$ — перече́ркну́тая постоянная Плана.

Как видим, условие квантования можно сформулировать по-другому (пользуясь некоторыми своими соображениями, его фактически сформулировал Бор). Момент импульса электрона квантуется целыми порциями — квантами, равными $\hbar$.

Таким образом, для n -й квантовой орбиты имеем следующую систему двух линейных алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \\ mvr = n\hbar, \end{cases}$$

разрешая которую, можно найти значения r и v . Имеем

$$v = \frac{n \hbar}{m r}, \quad m \cdot \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 r^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r};$$

следовательно,

$$r = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m e^2} n^2;$$

получили формулу для радиуса n -ой квантовой круговой орбиты.

При $n = 1$ имеем основную орбиту, радиус которой равен r_0 , где r_0 — так называемый *боровский радиус*, равный

$$\begin{aligned} r_0 &= 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0,5 \text{ \AA} = \\ &= 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м.} \end{aligned}$$

Радиус n -й боровской орбиты даётся формулой

$$r_n = n^2 r_0;$$

он зависит от главного квантового числа n квадратичным образом (пропорционален n^2).

Из формулы, определяющей боровский радиус r_0 , получаем полезную формулу

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{\hbar^2}{m r_0}$$

для характерной комбинации величин, входящих в кулоновскую силу притяжения электрона к ядру.

Вычислим теперь энергию электрона, движущегося на n -ой квантовой орбите. Согласно выведенной выше формуле для энергии такого электрона имеем

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{2m r_0^2} \cdot \frac{1}{n^2};$$

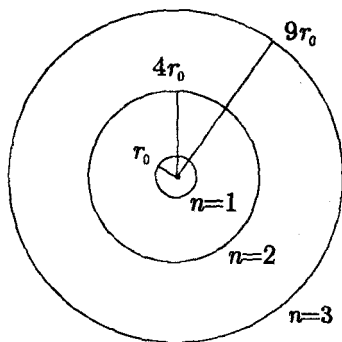


Рис. 2.4

при этом мы воспользовались только что приведённой формулой для комбинации величин, входящих в кулоновскую силу.

Подставляя в формулу для энергии E_n выражение, определяющее боровский радиус r_0 , непосредственно приходим к следующей формуле для энергии n -ой боровской квантовой орбиты:

$$E_n = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{2n^2}.$$

Как видим, энергии E_n всех квантовых орбит отрицательные и зависят от n по закону $\sim 1/n^2$.

Уровень энергии E_1 , взятый со знаком минус, даёт энергию ионизации атома водорода, которая приблизительно равна 13,6 эВ. Это энергия, которую надо затратить, чтобы оторвать электрон от ядра в невозбуждённом атоме водорода (т.е. ионизовать невозбуждённый атом водорода, находящийся в основном состоянии).

Энергии E_n называются «уровнями энергии» или квантовыми уровнями. Они изображены наглядно на энергетической диаграмме, показанной на приводимом рисунке.

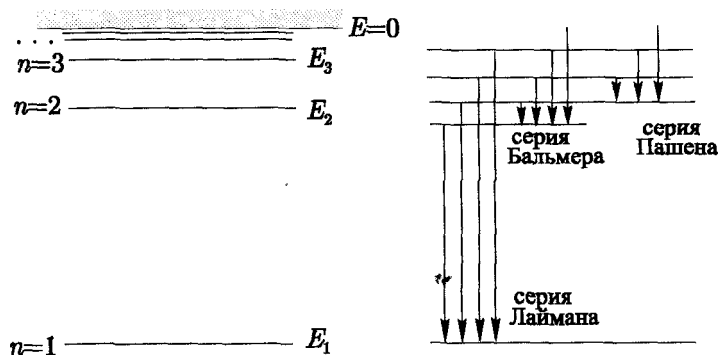


Рис. 2.5

Уровень E_1 называется основным. На этом уровне находится электрон в невозбужденном атоме водорода. Уровни E_n при $n \geq 2$ называются возбужденными. На одном из этих уровней находится возбуждённый электрон. Согласно Бору, квантовые переходы с излучением фотона могут совершаться при переходах электрона с возбужденного уровня на основной уровень или на более низкий возбуждённый уровень.

При переходе электрона с уровней $n \geq 2$ на основной уровень $n = 1$ излучаются спектральные линии (они лежат в невидимой ультрафиолетовой области спектра). При переходе электрона на уровень $n = 2$ с уровней $n \geq 3$ излучаются спектральные линии *серии Бальмера* (они лежат в видимой оптической области). При переходе электрона на уровень $n = 3$ с высоких уровней $n \geq 4$ излучаются линии *серии Пашена* (они лежат в невидимой инфракрасной области спектра). Имеются также и другие серии линий в спектре атома водорода, соответствующие переходам на уровни $n = 4, 5, \dots$ с более высоких уровней.

Частота спектральной линии, излучаемой атомом водорода при квантовом переходе с уровня E_{n_1} на уровень E_{n_2} , даётся формулой:

$$h\nu = E_{n_1} - E_{n_2} = \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right);$$

из этой формулы следует, что для обратной длины волны спектральной линии спектра атома имеем формулу

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_{n_1} - E_{n_2}}{2\pi\hbar c} = \frac{\hbar}{4\pi m c r_0^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right).$$

Константу в последней формуле называют *постоянной Ридберга* и обозначают буквой R . Таким образом, мы вывели знаменитую спектральную формулу

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

для длин волн спектральных линий в спектре атома водорода.

Эта формула была открыта чисто эмпирически путём угадывания в 1885 г. школьным учителем математики Бальмером до теории Бора, когда стали известны значения четырёх длин волн линий оптического спектра атома водорода (которые видны в спектрографе не очень большой разрешающей силы).

Если в спектральной формуле положить $n_2 = 1$ и $n_1 \geq 2$, то получим длины волн серии Лаймана; если положить $n_2 = 2$ и $n_1 \geq 3$, то будем иметь длины волн серии Бальмера; если считать, что $n_2 = 3$ и $n_1 \geq 4$, то получим длины волн серии Пашена и т. д. Для постоянной Ридберга имеем следующее теоретическое значение:

$$R = \frac{m e^4}{4\pi\hbar^3 c (4\pi\epsilon_0)^2} = 109\,737 \text{ см}^{-1},$$

оно совпадает с экспериментальным значением, найденным из формулы Бальмера с точностью до выписанных 6 значащих цифр ($1 \text{ эВ} = 8067,5 \text{ см}^{-1}$).

В заключение приведём общий вид *спектральной серии*, как она выглядит в спектральном приборе (на экспериментальной спектрограмме).

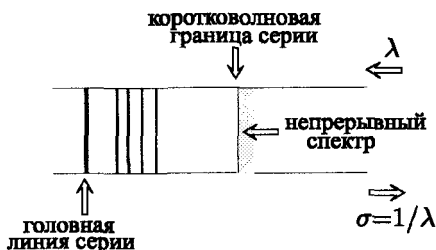


Рис. 2.6

Ещё раз обратим внимание на то, что теория Бора атома водорода, в которой была получена спектральная формула Бальмера, давала длины волн спектральных линий, совпадающие с экспериментальными с точностью до 5–6 знаков, т. е. с точностью, с которой эти длины волн измерялись на эксперименте. В этом был её фантастический успех.

«За заслуги в изучении строения атома» Бору была присуждена Нобелевская премия 1922 г.

2.2. Теория Зоммерфельда атома водорода

Зоммерфельд в 1916 г. обобщил теорию Бора атома водорода. Он рассмотрел для планетарной модели Резерфорда атома водорода общую задачу о произвольном движении электрона массы m заряда $-e$ в поле точечного покоящегося ядра заряда e , под действием кулоновской силы с потенциалом

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

Зоммерфельд сформулировал условия квантования для произвольных движений электрона по эллиптическим орбитам, обобщив условие квантования Бора для круговых орбит.

На рисунке изображена эллиптическая орбита электрона в атоме водорода. В правом фокусе эллипса O , по предположению, находится ядро. Положение электрона на орбите будем характеризовать радиальной пере-

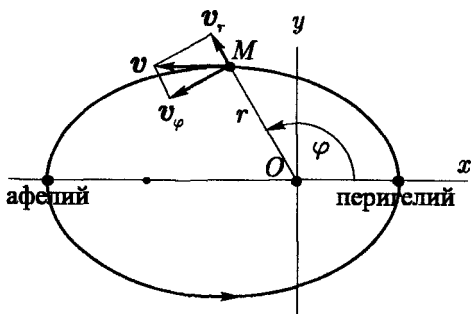


Рис. 2.7

менной $OM = r$ и азимутальным углом φ , отсчитываемым от направления из ядра O на перигелий в направлении против часовой стрелки.

Электрон находится в точке M , его мгновенную скорость $\mathbf{v}$ мы разложили на радиальную компоненту $\mathbf{v}_r$ и угловую компоненту $\mathbf{v}_\varphi$, причём $\mathbf{v} = \mathbf{v}_r + \mathbf{v}_\varphi$. Легко видеть, что $v_r \equiv |\mathbf{v}_r| = \dot{r}$, $v_\varphi \equiv |\mathbf{v}_\varphi| = r\dot{\varphi}$.

Обозначим через $\mathbf{r}$ радиус-вектор электрона, находящегося в точке M , который отсчитывается от точки O , так что $\mathbf{r} = \overrightarrow{OM}$. Таким образом, $\mathbf{v}_r \parallel \mathbf{r}$, $\mathbf{v}_\varphi \perp \mathbf{r}$.

Момент импульса электрона равен $\mathbf{L} = m [\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}] = m [\mathbf{r}, \mathbf{v}_\varphi]$, потому что $[\mathbf{r}, \mathbf{v}_r] = 0$, так как $\mathbf{v}_r \parallel \mathbf{r}$. Модуль момента импульса $L \equiv |\mathbf{L}|$ поэтому равен

$$L = m r v_\varphi = m r^2 \dot{\varphi}.$$

Вектор момента импульса $\mathbf{L}$ перпендикулярен плоскости движения электрона и направлен таким образом, что буравчик, ввинчиваемый в эллиптическую орбиту в направлении движения электрона, смотрит по вектору $\mathbf{L}$.

Так как кулоновские силы центральные, то в силу закона сохранения момента импульса имеем соотношение

$$L = m r^2 \dot{\varphi} = \text{const},$$

означающее, что величина $r^2 \dot{\varphi}$ при движении электрона по эллиптической орбите остаётся одинаковой во все моменты времени, т. е. не зависит от времени.

Кинетическая энергия движущегося по эллиптической орбите электро-

на равна:

$$K = \frac{m}{2} (v_r^2 + v_\varphi^2) = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2);$$

а следовательно, в силу закона сохранения полной энергии имеем соотношение

$$E = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \text{const};$$

полная энергия электрона при его движении по эллиптической орбите одинакова во все моменты времени.

Электрон движется по эллиптической траектории, уравнение которой в рассматриваемых полярных координатах имеет вид:

$$r = \frac{p}{1 + \epsilon \cos \varphi},$$

где $p = b^2/a$ — параметр эллипса, $\epsilon = c/a$ — его эксцентриситет ($\epsilon < 1$).

Обратим внимание, что центр полярных координат помещён не в центре эллипса, а в его фокусе, в котором находится ядро. Угол φ отсчитывается от направления, проведённого из этого фокуса в точку перигелия орбиты.

Эллиптическая орбита электрона характеризуется значениями двух интегралов движения — момента импульса и энергии. Найдём значения этих интегралов для конкретной эллиптической орбиты.

Модуль момента импульса равен

$$L = m r^2 \dot{\varphi},$$

он не зависит от времени.

Рассмотрим интеграл энергии. Так как в точках перигелия и афелия орбиты (и только в них) $v = r \dot{\varphi}$, то для этих точек (т. е. при $\varphi = 0$ и $\varphi = \pi$) имеем формулу

$$E = \frac{m v^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{L^2}{2 m r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

в которой мы учли, что $v = v_\varphi$, $L = m v r$, $v = \frac{L}{m r}$.

Подставим в эту формулу значения радиальной переменной r в точках перигелия и афелия:

$$r = \frac{p}{1 + \varepsilon}, \quad r = \frac{p}{1 - \varepsilon}$$

и приравняем друг другу значения энергии E электрона в обеих этих точках. Так получим следующее равенство:

$$\frac{L^2}{2m p^2} (1 + \varepsilon)^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 p} (1 + \varepsilon) = \frac{L^2}{2m p^2} (1 - \varepsilon)^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 p} (1 - \varepsilon),$$

то есть равенство

$$\frac{L^2}{2m p^2} \{(1 + \varepsilon)^2 - (1 - \varepsilon)^2\} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 p} \{(1 + \varepsilon) - (1 - \varepsilon)\},$$

из которого следует, что

$$\frac{L^2}{2m p^2} \{(1 + \varepsilon) - (1 - \varepsilon)\} \{(1 + \varepsilon) + (1 - \varepsilon)\} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 p} \{(1 + \varepsilon) - (1 - \varepsilon)\}.$$

Таким образом,

$$\frac{L^2}{m p^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 p},$$

где p — параметр эллиптической орбиты, а потому

$$p = 4\pi\varepsilon_0 \frac{L^2}{m e^2} = r_0 \frac{L^2}{\hbar^2},$$

где $r_0 = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m e^2}$ — боровский радиус.

Хотя в этой формуле и появилась постоянная Планка $\hbar$, но эта формула классическая, так как постоянная Планка в ней возникла искусственно: из-за того, что мы ввели боровский радиус r_0 , который содержит $\hbar$.

Получили очень простую формулу, связывающую значения геометрического параметра p эллиптической орбиты со значением интеграла момента импульса L для этой орбиты.

Для энергии E электрона в точке *перигелия* имеем формулу

$$\begin{aligned} E &= \frac{L^2}{2m p^2} (1 + \varepsilon)^2 - \frac{L^2}{m p} \frac{1 + \varepsilon}{p} = \frac{L^2}{2m p^2} \{ (1 + \varepsilon)^2 - 2(1 + \varepsilon) \} = \\ &= \frac{L^2}{2m p^2} (1 + 2\varepsilon + \varepsilon^2 - 2 - 2\varepsilon) = -\frac{L^2}{2m p^2} (1 - \varepsilon^2); \end{aligned}$$

таким образом, приходим к следующему результату:

$$E = -\frac{L^2}{2m p^2} (1 - \varepsilon^2) = -\frac{\hbar^4}{2m r_0^2 L^2} (1 - \varepsilon^2).$$

Получили формулу, связывающую энергию E электрона, движущегося по эллиптической орбите, с эксцентриситетом ε этой орбиты и значением момента импульса L электрона на этой орбите; при $\varepsilon < 1$ имеем $E < 0$, отрицательную энергию; здесь r_0 — боровский радиус.

2.2.1. Квантование эллиптических орбит

Рассмотрим *обобщённые импульсы* p_r и p_φ , соответствующие *обобщённым координатам* r и φ электрона, движущегося по эллиптической орбите.

Эти обобщённые импульсы формально определяют следующим образом. Надо взять выражение для кинетической энергии электрона, выраженное в обобщённых координатах r, φ :

$$K = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} (v_r^2 + v_\varphi^2) = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2)$$

и продифференцировать его по *обобщённым скоростям* $\dot{r}$ и $\dot{\varphi}$:

$$p_r = \frac{\partial K}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad p_\varphi = \frac{\partial K}{\partial \dot{\varphi}} = m r^2 \dot{\varphi},$$

так получаем формулы, определяющие *обобщённые импульсы*.

Как видим, угловой обобщённый импульс p_φ равен величине, сохраняющейся при движении электрона, в силу закона сохранения момента импульса электрона. Когда орбита электрона круговая, тогда $\dot{r} = 0$ и $r\dot{\varphi} = v = \text{const}$, где v — постоянная скорость электрона на круговой орбите.

Условие квантования Бора для круговых орбит Зоммерфельд записал с помощью обобщённого импульса p_φ в виде:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n h,$$

где $n = 1, 2, \dots$ и h — неперечёркнутая постоянная Планка. Действительно, для круговой орбиты

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} m r v d\varphi = 2\pi m r v,$$

а следовательно, согласно условию Зоммерфельда,

$$m r v = n \hbar,$$

где $\hbar$ — перечёркнутая постоянная Планка, т. е. имеем условие квантования Бора.

Для эллиптических орбит Зоммерфельд предложил два следующих независимых условия квантования:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n_\varphi h, \quad 2 \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} p_r dr = n_r h,$$

где h — неперечёркнутая постоянная Планка, n_φ и n_r — положительные целые числа, которые называются «угловым квантовым числом» и «радиальным квантовым числом».

Второй интеграл по r , как и первый интеграл по φ , берётся по полной орбите электрона. Поэтому в качестве пределов второго интеграла мы взяли $r_{\min}$ и $r_{\max}$ — расстояния от ядра до перигелия и до афелия эллиптической орбиты и результат умножили на 2.

Рассмотрим теперь условия Зоммерфельда квантования эллиптических орбит.

Для произвольной эллиптической орбиты величина $r^2 \dot{\varphi}$ не зависит от времени в силу закона сохранения момента импульса, таким образом, угловой обобщённый импульс $p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi}$ является интегралом движения.

Рассмотрим первое условие квантования Зоммерфельда. Так как p_φ — интеграл движения, p_φ можно вынести из-под знака интеграла и получить формулу

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = p_\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi p_\varphi = n_\varphi h,$$

из которой непосредственно следует, что

$$p_\varphi = n_\varphi \hbar;$$

т. е. значение углового импульса p_φ на квантовой эллиптической орбите квантуется порциями $\hbar$ и определяется значением квантового числа n_φ .

Рассмотрим теперь второе условие квантования Зоммерфельда. Имеем для него формулу

$$\int_0^{2\pi} p_r dr = m \int_0^{2\pi} \dot{r} dr = m \int_0^{2\pi} \frac{dr}{d\varphi} \dot{\varphi} \frac{dr}{d\varphi} d\varphi = p_\varphi \int_0^{2\pi} \frac{1}{r^2} \left(\frac{dr}{d\varphi} \right)^2 d\varphi,$$

так что надо вычислить появившийся здесь интеграл:

$$I = \int_0^{2\pi} \frac{1}{r^2} \left(\frac{dr}{d\varphi} \right)^2 d\varphi.$$

2.2.2. Вычисление интеграла

Возьмём этот интеграл. Дифференцируя по углу φ уравнение эллиптической орбиты

$$r = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \varphi},$$

получим формулу

$$\frac{dr}{d\varphi} = \frac{p\varepsilon \sin \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2}, \quad \frac{1}{r} \frac{dr}{d\varphi} = \frac{\varepsilon \sin \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi}.$$

Используя её, имеем следующее выражение для рассматриваемого интеграла:

$$\begin{aligned}
 I &= \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon^2 \sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = \int_0^{2\pi} \varepsilon \sin \varphi d \left(\frac{1}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \right) = \\
 &= \frac{\varepsilon \sin \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \Big|_0^{2\pi} - \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon \cos \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} d\varphi = -2\pi + \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi}.
 \end{aligned}$$

Очевидно, что

$$\begin{aligned}
 \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} &= \int_0^{\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} + \int_{\pi}^{2\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} = \\
 &= \int_0^{\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} - \int_{\pi}^0 \frac{d\varphi'}{1 + \varepsilon \cos \varphi'} = 2 \int_0^{\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi},
 \end{aligned}$$

где $\varphi = 2\pi - \varphi'$. Далее,

$$\begin{aligned}
 2 \int_0^{\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} &= 4 \int_0^{\pi} \frac{d\frac{\varphi}{2}}{(1 + \varepsilon) \cos^2 \frac{\varphi}{2} + (1 - \varepsilon) \sin^2 \frac{\varphi}{2}} = \\
 &= \frac{4}{1 - \varepsilon} \int_0^{\pi} \frac{d \left(\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \right)}{\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} + \operatorname{tg}^2 \frac{\varphi}{2}} = \frac{4}{1 - \varepsilon} \int_0^{\infty} \frac{dx}{a^2 + x^2} = \\
 &= \frac{4}{1 - \varepsilon} \cdot \frac{1}{a} \operatorname{arctg} \frac{x}{a} \Big|_0^{\infty} = \frac{2\pi}{1 - \varepsilon} \sqrt{\frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon}} = \frac{2\pi}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}},
 \end{aligned}$$

где

$$x = \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}, \quad a^2 = \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon}.$$

Таким образом, приходим к окончательной формуле:

$$I = -2\pi + \frac{2\pi}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} = 2\pi \left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right).$$

Используя это значение интеграла I , второе условие квантования Зоммерфельда можно представить в следующем виде:

$$p_\varphi \cdot 2\pi \left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right) = h n_r.$$

Так как согласно первому условию Зоммерфельда $p_\varphi \cdot 2\pi = \hbar n_\varphi \cdot 2\pi = h n_\varphi$, то отсюда получаем, что

$$\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 = \frac{n_r}{n_\varphi}, \quad \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} = 1 + \frac{n_r}{n_\varphi} = \frac{n_r + n_\varphi}{n_\varphi}$$

и окончательно — соотношение

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{n_\varphi^2}{n^2},$$

где $n \equiv n_r + n_\varphi$ — квантовое число, называемое «главным квантовым числом».

Получили формулу для эксцентриситета квантового эллипса:

$$\varepsilon^2 = 1 - \frac{n_\varphi^2}{n^2};$$

при $n_r = 0$ имеем круговую орбиту, эксцентриситет которой $\varepsilon = 0$.

Эксцентриситет эллиптической орбиты определяется значениями квантовых чисел n_r и n_φ .

Подставляя значение для ε^2 в формулу для энергии E электрона, приходим к следующей окончательной формуле для полной энергии электрона на квантовой эллиптической орбите:

$$E = -\frac{\hbar^4}{2m r_0^2} \cdot \frac{1}{\hbar^2 n_\varphi^2} \cdot \frac{n_\varphi^2}{(n_r + n_\varphi)^2} = -\frac{\hbar^2}{2m r_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} \equiv E_n,$$

где $n = n_r + n_\varphi$ — главное квантовое число.

Энергия квантовой эллиптической орбиты определяется значением суммы $n \equiv n_r + n_\varphi$ квантовых чисел n_r и n_φ , а не значениями этих чисел по отдельности.

Следовательно, может случиться, что несколько плоских квантовых эллиптических орбит будут иметь одинаковую энергию (это — орбиты, для которых сумма $n_r + n_\varphi$ одинакова).

Такое явление, когда одному и тому же значению энергии, т. е. одному и тому же энергетическому уровню, соответствует несколько квантовых состояний движения, т. е. несколько квантовых эллиптических орбит, называется «вырождением», а энергетический уровень называется «вырожденным».

В теории Бора никаких вырожденных уровней нет. В более полной теории Зоммерфельда, а также и в экспериментальном спектре атома водорода они существуют.

На рисунке изображены самые важные квантовые эллиптические орбиты. Эллиптические орбиты с нулевым квантовым числом $n_\varphi = 0$ в своей теории Зоммерфельд отбросил. Для таких орбит $\varepsilon = 1$, и они являются дважды покрытыми отрезками, один конец которых расположен в ядре. Эти орбиты, как сказал Зоммерфельд, «проникают внутрь ядра» и поэтому их следует отбросить, он посчитал эти орбиты не имеющими физического смысла.

Однако правильно в теории Зоммерфельда исключить не эти орбиты, а орбиты, для которых $n_\varphi = n$, хотя они и соответствуют боровским круговым орбитам. Так именно мы и поступим и будем считать, что при фиксированном $n = 1, 2, \dots$ угловое квантовое число принимает значения

$$n_\varphi = 0, 1, \dots, n - 1;$$

т. е. принимает n значений, причём значение $n_\varphi = n$ исключено.

На рисунке представлены квантовые эллиптические орбиты при $n = 1, 2, 3$.

Рассчитаем большую и малую полуоси квантовой эллиптической орбиты. Так как $\varepsilon = c/a$, $c^2 = a^2 - b^2$, то $b = a\sqrt{1 - \varepsilon^2}$. Таким образом, зная эксцентриситет и большую полуось квантового эллипса, его малую полуось можно вычислить по этой формуле. Большую полуось можно найти, зная параметр p квантовой эллиптической орбиты. Действительно,

$$r = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \varphi};$$

поэтому при $\varphi = 0$ получаем

$$a - c = \frac{p}{1 + \varepsilon}, \quad a(1 - \varepsilon) = \frac{p}{1 + \varepsilon}, \quad a = \frac{p}{1 - \varepsilon^2}.$$

Так как

$$p = r_0 \frac{p_\varphi^2}{\hbar^2} = r_0 n_\varphi^2,$$

то для большой полуоси квантовой эллиптической орбиты имеем очень простую формулу:

$$a = r_0 n^2;$$

для малой полуоси квантовой эллиптической орбиты имеем формулу

$$b = r_0 n n_\varphi,$$

так как $\sqrt{1 - \varepsilon^2} = \frac{n_\varphi}{n}$.

Как видим, при $n_\varphi = n$ имеем $b = a$, в этом случае квантовая эллиптическая орбита круговая.

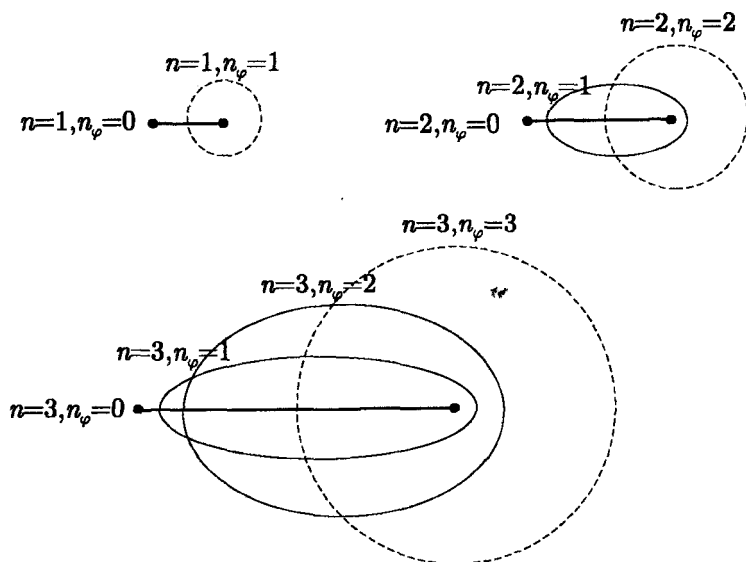


Рис. 2.8

2.3. Теория Зоммерфельда квантования пространственных орбит

Мы подробно рассмотрели квантование по Зоммерфельду плоских эллиптических орбит при помощи азимутального n_φ и радиального n_r квантовых чисел. Расскажем теперь, как по Зоммерфельду проквантовать положения эллиптических орбит в трёхмерном пространстве.

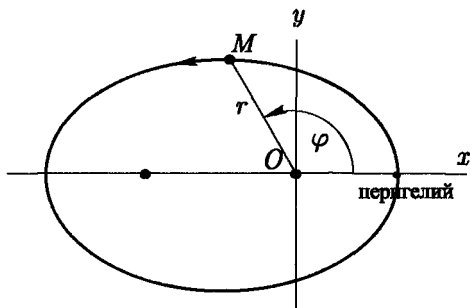


Рис. 2.9

При рассмотрении плоских эллиптических орбит положение M электрона на орбите мы характеризовали двумя полярными координатами r и φ , как показано на рисунке. При рассмотрении пространственных эллиптических орбит положение M электрона на орбите будем характеризовать тремя сферическими координатами r, θ, ψ , с некоторой произвольной декартовой системой $Oxyz$. Атомное ядро атома находится в точке O , являющейся одним из фокусов эллипса.

Считаем ради простоты, что эллиптическая орбита, изображённая на рисунке, близка к круговой. Радиальное расстояние r — это OM , угол θ — это угол между осью Oz и отрезком OM , угол ψ — это угол между осью Ox и полупрямой OK , так называемой «линией узлов», угол φ , показанный на плоскости рассматриваемой эллиптической траектории, — это угол между осью Ox' и отрезком OM .

Так как

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

Следовательно,

$$K = \frac{m}{2} \{ \dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\psi}^2 \}.$$

Таким образом, обобщённые импульсы при пространственном рассмотрении эллиптических орбит имеют вид:

$$\bar{p}_r = \frac{\partial K}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad \bar{p}_\theta = \frac{\partial K}{\partial \dot{\theta}} = mr^2 \dot{\theta}, \quad \bar{p}_\psi = \frac{\partial K}{\partial \dot{\psi}} = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\psi}.$$

Соответственно наличию трёх степеней свободы имеем согласно Зоммерфельду три следующих независимых условия квантования:

$$\int_0^T \bar{p}_\psi d\psi = h \bar{n}_\psi, \quad \int_0^T \bar{p}_\theta d\theta = h \bar{n}_\theta, \quad \int_0^T \bar{p}_r dr = h \bar{n}_r,$$

где интеграл $\int_0^T$ символически обозначает соответствующие интегралы, берущиеся по всей эллиптической орбите, пробегаемой электроном за период T , числа $\bar{n}_\psi$, $\bar{n}_\theta$, $\bar{n}_r$ — независимые квантовые числа квантования пространственных эллиптических орбит, h — постоянная Планка.

Для плоских эллиптических орбит

$$K = \frac{m}{2} \{ \dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 \}$$

и

$$p_r = \frac{\partial K}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad p_\varphi = \frac{\partial K}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2 \dot{\varphi}.$$

По Зоммерфельду, соответственно наличию двух степеней свободы r , φ имеем два независимых условия квантования:

$$\int_0^T p_\varphi d\varphi = h n_\varphi, \quad \int_0^T p_r dr = h n_r,$$

где интегрирования ведутся по одному периоду движения электрона по эллиптической орбите, n_φ , n_r — независимые квантовые числа, h — постоянная Планка.

Покажем, как связаны квантовые числа $\bar{n}_\psi$, $\bar{n}_\theta$, $\bar{n}_r$ квантования пространственных эллиптических орбит с квантовыми числами n_φ , n_r квантования плоских эллиптических орбит.

Интеграл

$$\int_0^T \bar{p}_r dr = m \int_0^T \dot{r} dr = \int_0^T p_r dr$$

одинаков при пространственном и плоском квантовании, поэтому имеем совпадение радиальных пространственного и плоского квантовых чисел:

$$n_r = \bar{n}_r.$$

Теперь учтём, что кинетическая энергия электрона при плоском и пространственном движении его по эллиптической орбите одинакова:

$$K = K,$$

а потому

$$\frac{m}{2} \{\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2\} = \frac{m}{2} \{r^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\psi}^2\};$$

следовательно,

$$\dot{\varphi}^2 = \dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\psi}^2,$$

имеем соотношение, связывающее углы ψ , θ и φ .

Теперь, так как

$$\bar{p}_\theta d\theta = \bar{p}_\theta \dot{\theta} dt, \quad \bar{p}_\psi d\psi = \bar{p}_\psi \dot{\psi} dt,$$

то

$$\begin{aligned} \bar{p}_\theta \dot{\theta} + \bar{p}_\psi \dot{\psi} &= mr^2 \dot{\theta}^2 + mr^2 \sin^2 \theta \dot{\psi}^2 = \\ &= mr^2 \{\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\psi}^2\} = mr^2 \dot{\varphi}^2. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \int_0^T \bar{p}_\psi d\psi + \int_0^T \bar{p}_\theta d\theta &= \int_0^T \bar{p}_\psi \dot{\psi} dt + \int_0^T \bar{p}_\theta \dot{\theta} dt = \\ &= \int_0^T \{mr^2 \dot{\theta}^2 + mr^2 \sin^2 \theta \dot{\psi}^2\} dt = \int_0^T \{mr^2 \{\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\psi}^2\}\} dt = \\ &= \int_0^T mr^2 \dot{\varphi}^2 dt = \int_0^T \bar{p}_\varphi d\varphi. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\bar{n}_\theta + \bar{n}_\psi = n_\varphi.$$

Получили соотношение между пространственными квантовыми числами $\bar{n}_\theta$ и $\bar{n}_\psi$ и плоскостным квантовым числом n_φ .

Выясним физический смысл обобщённого импульса $\bar{p}_\psi$, для чего вычислим проекцию вектора момента импульса электрона $\mathbf{L}$ на ось Oz . Так как

$$L_z = m(x\dot{y} - y\dot{x}),$$

то

$$\begin{aligned} L_z &= m r \sin \theta \cos \psi (\dot{r} \sin \theta \sin \psi + r \cos \theta \sin \psi \dot{\theta} + r \sin \theta \cos \psi \dot{\psi}) - \\ &- m r \sin \theta \sin \psi (\dot{r} \sin \theta \cos \psi + r \cos \theta \cos \psi \dot{\theta} - r \sin \theta \sin \psi \dot{\psi}) = \\ &= m \{ \dot{r} r \sin^2 \theta \cos \psi \sin \psi - \dot{r} r \sin^2 \theta \cos \psi \sin \psi + \\ &+ \dot{\theta} r^2 (\sin \theta \cos \theta \cos \psi \sin \psi - \sin \theta \cos \theta \cos \psi \sin \psi) + \\ &+ \dot{\psi} r^2 (\sin^2 \theta \cos^2 \psi + \sin^2 \theta \sin^2 \psi) \} = m r^2 \sin^2 \theta \dot{\psi} = \bar{p}_\psi. \end{aligned}$$

Таким образом, обобщённый импульс $\bar{p}_\psi$ является проекцией момента импульса электрона $\mathbf{L}$ на ось Oz .

При плоскостном рассмотрении эллиптической орбиты мы установили, что физический смысл обобщённого импульса p_φ состоит в том, что он является модулем L вектора момента импульса электрона $\mathbf{L}$.

Так как

$$L_z = L \cos \alpha,$$

то

$$\bar{p}_\psi = p_\varphi \cos \alpha;$$

а следовательно,

$$\int_0^T \bar{p}_\psi d\psi = \int_0^T p_\varphi \cos \alpha d\varphi,$$

то есть

$$h n_\psi = h n_\varphi \cos \alpha.$$

Видим, что квантовые числа n_ψ и n_φ связаны соотношением

$$n_\psi = n_\varphi \cos \alpha$$

и, следовательно,

$$\cos \alpha = \frac{n_\psi}{n_\varphi},$$

где n_ψ и n_φ — целые числа, причём $|n_\psi| \leq n_\varphi$, так как $\cos \alpha$ принимает только значения, заключённые от -1 до $+1$.

Таким образом, приходим к выводу, что при фиксированном квантовом числе n_φ квантовое число n_ψ принимает $2n_\varphi + 1$ значение:

$$n_\psi = -n_\varphi, -n_\varphi + 1, \dots, n_\varphi - 1, n_\varphi.$$

Положения в пространстве эллиптических орбит не произвольные. Они квантуются.

На рисунке изображена эллиптическая орбита в трёхмерном пространстве с декартовыми осями $Oxyz$. В начале координат O , в фокусе эллипса, находится атомное ядро. Рассматриваемая система координат $Oxyz$ — произвольная, ось Oz направлена произвольно.

Согласно теории Зоммерфельда, квантовая орбита может занимать такие положения в пространстве, для которых проекция L_z вектора момента импульса $\mathbf{L}$ электрона может принимать только следующие дискретные значения:

$$L_z = \hbar m_l,$$

где m_l — целое (положительное или отрицательное) квантовое число проекции момента импульса. При этом $|L_z| \leq L$.

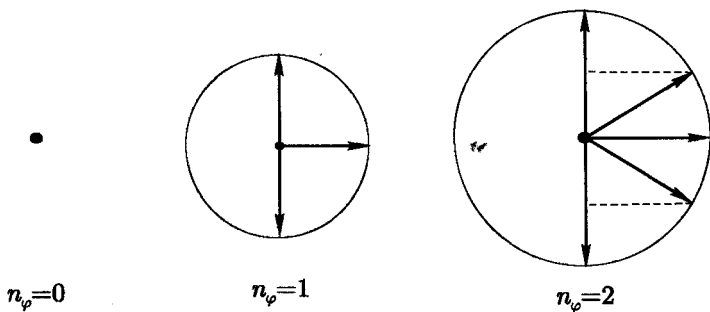


Рис. 2.11

Так как $L = \hbar n_\varphi$, то отсюда заключаем, что $|m_l| \leq n_\varphi$, то есть

$$m_l = -n_\varphi, -n_\varphi + 1, \dots, n_\varphi - 1, n_\varphi.$$

При заданном квантовом числе n_φ квантовое число m_l принимает $2n_\varphi + 1$ значение.

Рассмотрим важные случаи, отвечающие значениям $n_\varphi = 0, 1, 2$. На трёх приведённых рисунках показаны пространственные ориентации векторов момента импульса, соответствующие различным значениям орбитального квантового числа n_φ .

Как видим, не все направления этих векторов в пространстве возможны. Имеем так называемое «пространственное квантование».

Дополнение к гл. 2

Классическая атомная задача Кеплера

Это задача классической механики для планетарной модели Резерфорда атома водорода. Задача эта математически эквивалентна известной задаче Кеплера о движении точечной планеты массы m вокруг покоящегося точечного Солнца массы $M \gg m$ под действием гравитационных сил с потенциалом $V(r) = -\gamma m M/r$, где γ — гравитационная постоянная. Для планетарной модели атома водорода следует рассмотреть задачу о произвольном движении точечного электрона массы m , заряда $-e$ в поле точечного покоящегося ядра заряда e под действием кулоновских сил с потенциалом $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$.

Как и в классической задаче Кеплера, произвольное движение связанного электрона в «электронной атомной задаче Кеплера» происходит по эллиптической орбите.

Атомную задачу Кеплера о движении электрона вокруг ядра нужно решать в предположении, что электрон и ядро являются материальными точками с массами $m_1 = m$ и $m_2 = M$ соответственно.

Рассмотрим инерциальную систему отсчёта, связанную с *центром масс* ядра и электрона. Пусть в этой системе положения электрона характеризуются радиус-вектором $\mathbf{r}_1$ и ядра — радиус-вектором $\mathbf{r}_2$, отсчитанными от центра масс ц. м.

Уравнения второго закона Ньютона для движений электрона и ядра имеют вид:

$$m_1 \frac{d^2 \mathbf{r}_1}{dt^2} = \mathbf{F}_{12}, \quad m_2 \frac{d^2 \mathbf{r}_2}{dt^2} = \mathbf{F}_{21},$$

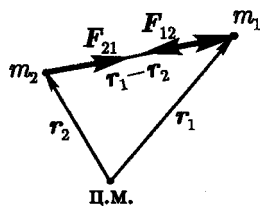


Рис. 2.12

где $\mathbf{F}_{12}$ — сила кулоновского притяжения, действующая на электрон со стороны ядра, $\mathbf{F}_{21}$ — сила кулоновского притяжения, действующая на ядро со стороны электрона. Согласно третьему закону Ньютона, $\mathbf{F}_{21} = -\mathbf{F}_{12}$, а согласно закону Кулона,

$$\mathbf{F}_{12} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^2} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{r_{12}},$$

где $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}|$ — расстояние от электрона до ядра.

Сложим оба приведённых уравнения движения, учитывая, что, согласно третьему закону Ньютона, $\mathbf{F}_{21} + \mathbf{F}_{12} = 0$. Получим тогда простое уравнение

$$\frac{d^2}{dt^2} (m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2) = 0,$$

в которое входит радиус-вектор центра масс нашей системы из ядра и электрона:

$$\mathbf{r}_C = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}.$$

Как видим, скорость центра масс $d\mathbf{r}_C/dt$ является некоторым постоянным вектором, т. е. центр масс нашей системы из ядра и электрона либо покоится, либо движется прямолинейно и равномерно; будем считать, что он покоится.

Разделим теперь первое уравнение движения на m_1 , а второе — на m_2 и вычтем второе уравнение из первого. Тогда получим уравнение

$$\frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{m_1} \mathbf{F}_{12} - \frac{1}{m_2} \mathbf{F}_{21} = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \mathbf{F}_{12},$$

в которое входит только относительный радиус-вектор $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, характеризующий положение электрона относительно ядра. Таким образом, для этого относительного радиус-вектора $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ получаем уравнение движения

$$\mu \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r},$$

где μ — «приведённая масса электрона», определяемая из соотношения

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Выведенное уравнение описывает движение материальной точки массы μ в поле силового центра, действующего на неё центральной силой

$$\mathbf{F} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r};$$

центр поля всё время находится в фиксированной точке пространства, относительно которой отсчитывается радиус-вектор $\mathbf{r}$.

Масса ядра M много больше массы электрона m , и поэтому приведённая масса μ незначительно отличается от массы электрона m . Так что движением ядра, действительно, можно пренебречь и предполагать, что ядро всё время покоится и является просто центром силового поля.

Уравнение второго закона Ньютона для электрона массы m , движущегося около покоящегося ядра с бесконечной массой, имеет вид:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F},$$

где m — масса электрона, $\mathbf{v}$ — его мгновенная скорость, $\mathbf{F}$ — сила кулоновского притяжения электрона к ядру.

Электрон притягивается к ядру центральной силой $\mathbf{F} \parallel \mathbf{r}$, прямо пропорциональной заряду ядра e , заряду электрона $-e$ и обратно пропорциональной квадрату расстояния между ядром и электроном:

$$\mathbf{F} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r},$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, проведённый от ядра к электрону. Имеем, таким образом, следующее уравнение движения электрона:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}.$$

Докажем для этого уравнения закон сохранения момента импульса. Рассмотрим векторное произведение приведённого уравнения движения и радиус-вектора $\mathbf{r}$:

$$\left[\mathbf{r} \cdot m \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right] = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}] = 0;$$

правая часть равна нулю, так как $[\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}] = 0$. Очевидно далее, что

$$\left[\mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right] = \left[\mathbf{r} \cdot \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \right] = \frac{d}{dt} \left[\mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right],$$

поэтому

$$\frac{d}{dt} \left[\mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right] = 0,$$

т. е. приходим к следующему закону *сохранения момента импульса*:

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r} \cdot m\mathbf{v}] = \text{const},$$

где $\mathbf{L}$ — момент импульса электрона относительно центра сил, const — некоторая векторная константа, не зависящая от t . Во все моменты времени момент импульса $\mathbf{L}$ электрона одинаков.

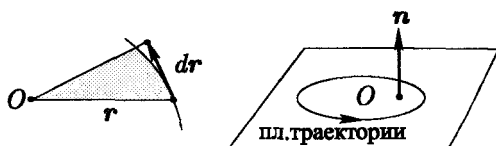


Рис. 2.13

В качестве *первого следствия* закона сохранения момента импульса получаем, что *траектория электрона является плоской кривой*. Действительно, вектор $\mathbf{r}$ перпендикулярен постоянному вектору $\mathbf{L}$. Так как вектор $d\mathbf{r} \equiv \mathbf{v} dt$ тоже перпендикулярен вектору $\mathbf{L}$, то вектор $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ должен лежать в той же плоскости, что и вектор $\mathbf{r}$, а следовательно, и вся траектория электрона лежит в этой плоскости.

В качестве *второго следствия* закона сохранения момента импульса получаем, что величина

$$\left| \left[\mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right] \right| = \text{const},$$

т. е. не зависит от времени.

Интерпретируем появившийся вектор $[\mathbf{r} \cdot d\mathbf{r}]$ геометрически. Он перпендикулярен плоскости траектории электрона и равен удвоенной площади dS сектора, «заметаемого» радиус-вектором электрона за интервал времени $t, t + dt$. Обозначив через $\mathbf{n}$ единичный вектор ($|\mathbf{n}| = 1$), направленный перпендикулярно к плоскости траектории электрона по правилу буравчика, ввинчиваемого в траекторию электрона, имеем

$$d\mathbf{S} = \mathbf{n} dS = \frac{1}{2} [\mathbf{r} \cdot d\mathbf{r}];$$

таким образом, dS/dt обозначает скорость изменения площади сектора, заметаемого радиус-вектором электрона, т. е. так называемую «секториальную скорость». Видим, что *секториальная скорость электрона при движении его по траектории постоянна*.

Рассмотрим снова исходное уравнение движения электрона

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}$$

и докажем теперь закон *сохранения энергии*. Возьмём скалярное произведение этого уравнения с вектором $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$:

$$m \left(\mathbf{v} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left(\mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right).$$

Очевидно:

$$\frac{dv^2}{dt} = \frac{d}{dt} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) = 2 \left(\mathbf{v} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right), \quad \frac{dr^2}{dt} = \frac{d}{dt} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}) = 2 \left(\mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right).$$

Следовательно, имеем равенство

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{mv^2}{2} \right) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \frac{1}{2} \frac{dr^2}{dt} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{dr}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right),$$

а потому

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0.$$

Интегрируя по времени, отсюда приходим к *закону сохранения полной энергии электрона*:

$$\frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \text{const};$$

эта величина постоянная во все моменты времени, const — константа, не зависящая от времени t . В полученном соотношении $K = \frac{mv^2}{2}$ — мгновенная кинетическая энергия электрона, $V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ — его мгновенная потенциальная энергия.

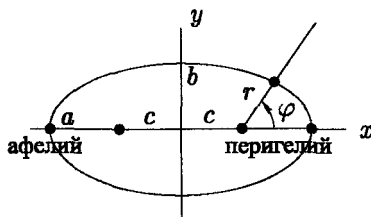


Рис. 2.14

Как и в классической задаче Кеплера, электрон в классической планетарной модели атома водорода движется по эллиптической траектории, уравнение которой в полярных координатах имеет вид

$$r = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \varphi},$$

где $p = b^2/a$ — «параметр» эллипса, $\varepsilon = c/a$ — его «эксцентриситет» ($\varepsilon < 1$). Обратите внимание, что центр полярных координат находится не в центре, а в фокусе эллипса, в котором расположено ядро, угол φ отсчитывается от направления, проведённого из этого фокуса в точку перигелия орбиты.

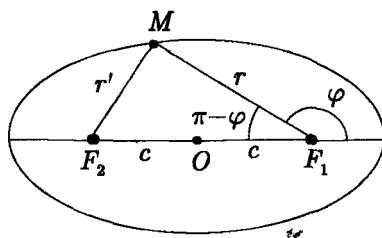


Рис. 2.15.

Покажем, что кривая, задаваемая приведённым уравнением при $\varepsilon \ll 1$, действительно является эллипсом. При этом докажем, что $p = b^2/a$ и $\varepsilon = c/a$, где a — большая полуось эллипса, b — его малая полуось, $2c$ — расстояние между фокусами.

Эллипсом называется плоская кривая, сумма расстояний точек которой до двух заданных точек на плоскости (фокусов) есть величина постоянная.

На рисунке 2.15 мы изобразили эллипс, его фокусы F_1 и F_2 и произ-

вольную точку M на нём. Положение этой точки характеризуется полярными координатами r и φ . Так как $F_1 M + F_2 M = \text{const}$, то

$$r + r' = 2a,$$

где a — большая полуось эллипса. Из треугольника $F_1 M F_2$, согласно теореме косинусов, имеем соотношение

$$r' = \sqrt{r^2 + 4c^2 - 4rc \cos(\pi - \varphi)};$$

таким образом, справедливо равенство

$$r + \sqrt{r^2 + 4c^2 + 4rc \cos \varphi} = 2a,$$

так как $r' = 2a - r$.

Следовательно, должно выполняться равенство

$$\sqrt{r^2 + 4c^2 + 4rc \cos \varphi} = 2a - r;$$

возводя его в квадрат, получаем уравнение

$$(r - 2a)^2 = r^2 + 4c^2 + 4rc \cos \varphi,$$

так что

$$4(a^2 - c^2) = 4r(a + c \cos \varphi).$$

Но $a^2 - c^2 = b^2$, где b — малая полуось эллипса. Поэтому окончательно имеем уравнение

$$r = \frac{b^2}{a + c \cos \varphi} = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \varphi},$$

где $p = b^2/a$ — «параметр» эллипса, $\varepsilon = c/a$ — его «эксцентриситет».

Таким образом, мы вывели приведённое выше уравнение эллипса в полярных координатах, а также установили связь между параметром эллипса p и его эксцентриситетом ε с его большой и малой полуосями a и b .

Непосредственный геометрический смысл параметра p эллиптической орбиты проиллюстрирован на рисунке. Положим

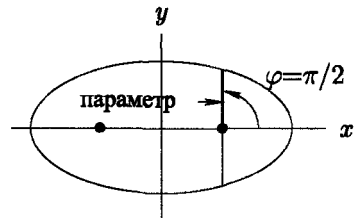


Рис. 2.16

$\varphi = \frac{\pi}{2}$ в уравнении эллипса в полярных координатах. Тогда $\cos \varphi = 0$, а следовательно, $r = p$. Таким образом, параметр p равен длине отрезка на прямой, проведённой через фокус эллипса перпендикулярно его большой полуоси, от точки фокуса до точки пересечения с кривой эллипса.

ГЛАВА 3

Теория многоэлектронных атомов

3.1. Спин электрона. Эксперимент Штерна–Герлаха

К 1925 г. в атомной спектроскопии накопился экспериментальный материал, который позволил Гаудсмит и Уленбеку высказать оказавшуюся впоследствии правильной важную гипотезу о том, что *электрон, кроме координат x, y, z , обладает ещё и «спиновой координатой», принимающей два значения*. Идею о спине электрона в 1924 г. предложил Паули, который построил квантово-механическую теорию спина в 1927 г. Строгую релятивистскую теорию спина электрона разработал в 1928 г. Дирак. Важный вклад в теорию спина электрона внесли работы Томаса и Френкеля 1926 г.

В качестве величины, характеризующей внутреннюю спиновую степень свободы электрона, берут значение проекции спина электрона на ось z используемой декартовой системы координат.

Спин электрона всегда (для любых электронов — в атомах, молекулах, твёрдых телах, в свободных электронных пучках) имеет значения $s = 1/2$; *его величина никогда не меняется*. Может изменяться, и действительно меняется, проекция спина $\sigma_z = \hbar m_s$ на произвольную рассматриваемую ось Oz , где $m_s = \pm 1/2$ называется «квантовым числом проекции спина».

Тот факт, что спиновая координата электрона принимает *два значения*, наглядно в 1922 г. проиллюстрировал эксперимент Штерна и Герлаха, в котором использовался пучок быстро летящих с постоянной скоростью нейтральных атомов серебра, находящихся в своих основных состояниях.

Атом серебра имеет один валентный электрон. Имеющиеся в этом атоме другие электроны, заполняющие замкнутые электронные оболочки, в совокупности обладают нулевыми орбитальным и спиновым моментами импульса, а следовательно, суммарный магнитный момент этих внутренних электронов равен нулю. Так что магнитный момент атома серебра в его основном состоянии определяется спиновым моментом его валентного электрона.

Обозначая магнитный момент валентного электрона через μ , а через S — его спиновый момент импульса, имеем соотношение (так называемое гиромагнитное соотношение):

$$\mu = -\frac{e}{m} S,$$

где e — абсолютная величина заряда электрона ($e = |e|$), m — масса электрона. Магнитный момент атома серебра в основном состоянии равен μ .

Штерн и Герлах заставили пучок быстро летящих атомов серебра, пребывающих в своих основных состояниях, пролетать область с *неоднородным* магнитным полем. Эта область внутри магнита специальной конструкции схематически показана на рисунке 3.1.

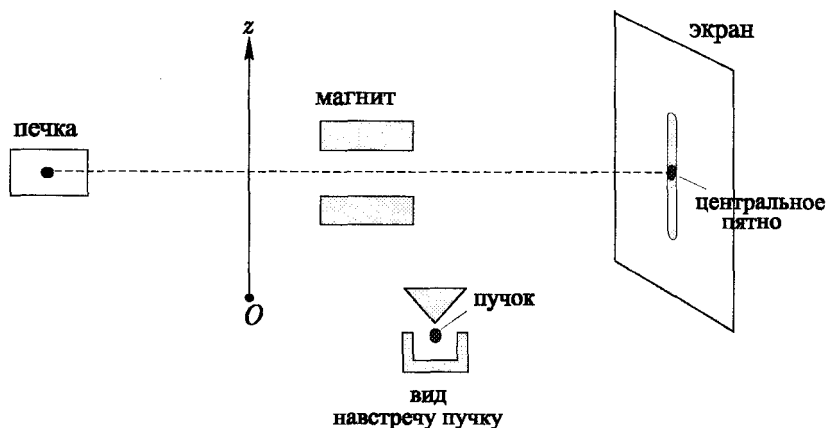


Рис. 3.1.

Магнитное поле направлено вдоль оси Oz и имеет постоянную неоднородность вдоль оси Oz : $\frac{dB}{dz} = \text{const} \neq 0$.

На точечный магнитный момент, помещённый в неоднородное магнитное поле, действует сила

$$\mathbf{F} = (\mu \cdot \text{grad}) \mathbf{B};$$

следовательно, в установке на рисунке эта сила $\mathbf{F}$ направлена вдоль оси z , и её величина равна

$$F = F_z = \mu_z \frac{dB}{dz} = \mu \cos \theta \frac{dB}{dz},$$

где θ — угол между вектором магнитного момента μ и направлением магнитного поля $\mathbf{B}$, направленного в установке на рисунке по оси Oz . В случае однородного магнитного поля, когда $\frac{dB}{dz} = 0$, рассматриваемая сила равна нулю.

Таким образом, сила F , действующая на атом серебра, отклоняет его по или против оси z , в зависимости от того, будет ли $\cos \theta$ положительным или отрицательным.

Кроме того, магнитное поле $\mathbf{B}$ стремится повернуть в пространстве магнитный момент летящего атома серебра и направить его по полю, т. е. вдоль оси Oz . Однако в эксперименте Штерна и Герлаха область с магнитным полем была небольшой и магнитный момент μ атома не успевал заметно повернуться во время пролёта этой области. Поэтому можно было считать, что магнитный момент μ летящего атома серебра имеет некоторое фиксированное в пространстве направление.

В пучке атомов серебра, влетающих в магнитное поле, магнитные моменты μ направлены хаотично по всем направлениям. Таким образом, после пролёта пучка атомов серебра через область с неоднородным магнитным полем вместо центрального пятна на экране при включённом магнитном поле должна была бы получиться полоска, показанная на рисунке, в разные точки которой попадают атомы с различными значениями $\cos \theta$, изменяющимися от -1 до $+1$ (на краях полоски $\cos \theta = \pm 1$).

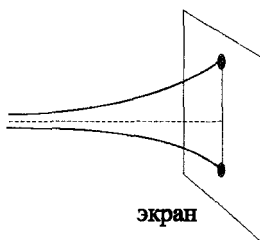


Рис. 3.2.

Эксперимент Штерна и Герлаха 1922 г. показал, что на экране наблюдается не полоска, а два пятна, симметрично расположенных относительно центрального места, в которое попадает пучок при выключенном магнитном поле, как это показано на рисунке 3.2.

Эксперимент, таким образом, показал, что $\cos \theta$ принимает только два значения: $\cos \theta = \pm 1$. Следовательно, с учётом соотношения $\mu = -e/m S$,

он показал, что проекция спина электрона σ_z тоже имеет только два значения.

3.2. Принцип запрета Паули и периодическая система химических элементов

Теория атома водорода Зоммерфельда позволяет понять устройство атомов остальных химических элементов, содержащих более одного электрона; для этого надо учесть три следующих положения.

Во-первых, учесть, что в теории Зоммерфельда орбитальное квантовое число $n_\varphi \equiv l$, характеризующее величину орбитального момента импульса электрона, принимает значения $0, 1, \dots, n-1$, где n — главное квантовое число. При фиксированном l квантовое число проекции орбитального момента $n_\psi \equiv m_l$ принимает значения: $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Во-вторых, учесть, что электрон обладает собственным механическим моментом импульса — *спином*, квантовое число которого всегда равно $s = 1/2$, проекция спина принимает два значения: $m_s = \pm 1/2$, где m_s — квантовое число проекции спина. Поэтому состояния электрона в атоме водорода характеризуются не тремя квантовыми числами: *главным, орбитальным и проекцией орбитального* — n, l, m_l , а набором значений четырёх квантовых чисел n, l, m_l, m_s , включающих и квантовое число проекции спина m_s .

В-третьих, учесть наличие так называемого «принципа запрета Паули». В 1924–25 гг. Паули открыл этот важнейший принцип современной квантовой физики.

Согласно принципу Паули *в атоме не может быть более двух электронов, находящихся в одном и том же одноэлектронном состоянии без учёта спина, в любом состоянии системы невзаимодействующих электронов*.

«За открытие принципа, названного его именем» в 1945 г. ему была присуждена Нобелевская премия.

Главное число принимает значения $n = 1, 2, \dots$. При фиксированном n орбитальное число принимает значения $l = 0, 1, \dots, n-1$. При фиксированном l число m_l принимает $2l+1$ значений $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$; число m_s принимает всегда два значения $m_s = \pm 1/2$.

При рассмотрении состояний многоэлектронных атомов приближённо можно считать, что электроны атома не взаимодействуют друг с другом, т. е. система электронов в многоэлектронном атоме, как говорят, идеальная.

В хорошем приближении кулоновским межэлектронным взаимодействием можно пренебрегать и считать, что каждый электрон взаимодействует только с атомным ядром.

При рассмотрении многоэлектронного атома следует чётко различать *его состояния* и *состояния отдельных электронов* в нём. Имеется два типа состояний, и их не надо путать.

Так как мы рассматриваем систему электронов в многоэлектронном атоме идеальной, то различные состояния атома можно описывать, указывая все те состояния, которые занимают электроны в состоянии многоэлектронного атома.

Состояния же отдельных электронов в многоэлектронном атоме с идеальной системой электронов характеризуются совокупностями квантовых чисел n , l , m_l , m_s , т.е. *считается, что они такие же, как состояния электрона в атоме водорода*.

Использование одноэлектронных состояний атома водорода для описания состояний электронов в атомах возможно потому, что взаимодействием атомных электронов между собой в многоэлектронном атоме мы пренебрегаем.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne

Основным состоянием многоэлектронного атома называют *состояние с минимальной энергией*; в этом состоянии многоэлектронного атома его электроны занимают одноэлектронные состояния с самыми низкими энергиями с учётом принципа запрета Паули.

Для атома *водорода* в основном состоянии электрон находится в состоянии с $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, причём таких состояний два (с $m_s = 1/2$ и $m_s = -1/2$) и оба они имеют одинаковую энергию.

Электроны в основном состоянии следующего атома *гелия* находятся в состояниях с $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, причём для одного электрона $m_s = +1/2$, а для другого $m_s = -1/2$. Имеем полностью заполненную, или *замкнутую, электронную атомную оболочку*:

$$1s^2 \quad (n = 1, l = 0).$$

Гелий обладает очень устойчивой электронной оболочкой, которую невозможно разрушить в химических реакциях. Поэтому гелий и является инертным химическим элементом. Полностью заполненные электронами

замкнутые оболочки имеют также и атомы остальных инертных химических элементов.

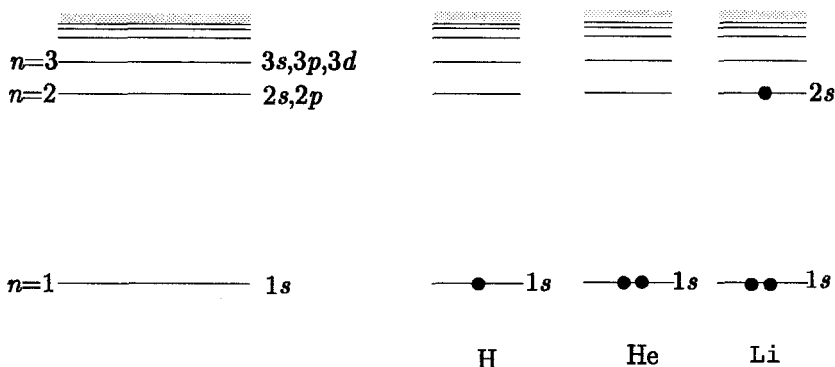


Рис. 3.3.

Два атома Н и He образуют 1-й период (из 2 элементов) периодической системы химических элементов.

В основном состоянии атома следующего элемента *лития* Li, начинающего 2-ой период (из 8 элементов), два электрона располагаются в замкнутой оболочке $1s^2$, а третий — в так называемой *открытой подоболочке*

$$2s^2 \quad (n = 2, l = 0).$$

Литий является щелочным элементом, его валентность равна 1. Один из его электронов — валентный, как у атомов всех щелочных элементов, легко отделяется от атома, который после этого превращается в ион Li^+ . Ионизационный потенциал лития небольшой, равен 5,37 В, для гелия он равен намного большей величине: 24,45 В. Ион лития Li^+ имеет такую же электронную структуру $1s^2$, как и атом гелия, и он ведёт себя как химически инертный атом.

Атомы остальных щелочных элементов *натрия* Na, *рубидия* Rb и *цезия* Cs построены аналогичным образом, они обладают единственным валентным электроном сверх замкнутых электронных оболочек.

Следующий атом 2-го периода *бериллий* имеет 4 электрона. В его основном состоянии два электрона образуют замкнутую оболочку $1s^2$, а два других заполняют подоболочку $2s^2$ ($n = 2, l = 0$) оболочки:

$$2s^2 2p^6 \quad (n = 2, l = 0, l = 1).$$

Эти два последних электрона сравнительно легко можно отделить от атома бериллия, после чего он превращается в инертный ион Be^{++} с заполненной оболочкой $1s^2$, как у атома гелия. Бериллий является *щелочно-земельным* элементом с валентностью 2. Остальные элементы этой группы *магний* Mg, *кальций* Ca, *стронций* Sr, *барий* Ba и *ртуть* Hg обладают аналогичным строением, т. е. имеют по два электрона сверх замкнутых оболочек.

Следующий атом 2-го периода *бор* В имеет 5 электронов. В его основном состоянии два электрона заполняют замкнутую подоболочку $1s^2$, два других заполняют подоболочку $2s^2$, а пятый электрон находится в подоболочке:

$$2p^6 \quad (n = 2, l = 1).$$

Заполнение электронами одноэлектронных состояний с учётом принципа Паули можно продолжить и так построить атомы 2-го периода C, N, O, F.

Для инертного атома *неона* Ne все шесть состояний подоболочки $2p^6$ ($n = 2, l = 1, m_l = -1, 0, 1, m_s = \pm 1/2$) заняты, т. е. вся оболочка $2s^2 2p^6$ занята полностью электронами, является замкнутой, поэтому неон — инертный газ.

Предшествующий атому неона атом 2-го периода, атом *фтора* F, имеет 9 электронов, которые заполняют оболочку $1s^2$ и оболочку $2s^2 2p^6$, но не хватает одного электрона, чтобы заполнить эту подоболочку $2p^6$ ($n = 2, l = 1$). Валентность атома фтора поэтому равна -1 . Это означает, что атом фтора легко превращается в отрицательный ион F^- . К атому F добавляется десятый электрон, и образуется устойчивая инертная замкнутая оболочка:

$$1s^2 2s^2 2p^6$$

атома Ne.

Периодическая система химических элементов имеет 8 групп. Согласно излагаемой теории, это объясняется тем, что подоболочки $s^2 p^6$ при $n = 2, 3, \dots$ имеют по 8 состояний для электронов (так как для $l = 0$ имеем $m_l = 0, m_s = \pm 1/2$, т. е. два состояния, а для $l = 1$ имеем $m_l = -1, 0, 1, m_s = \pm 1/2$, т. е. ещё шесть состояний).

В 3-м периоде имеем 8 элементов, так же как во 2-ом периоде. В атомах этих элементов сверх заполненных оболочек $1s^2$ и $2s^2 2p^6$ происходит заполнение электронами восьми состояний подоболочки:

$$3s^2 3p^6.$$

Это заполнение завершается у атома *аргона* Ar, имеющего заполненные оболочки:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6.$$

В 4-м, 5-м и 6-м периодах имеем не по 8, а по 18 элементов. В них заполняются электронами $18 (= 2 + 6 + 10)$ одноэлектронных состояний с главным квантовым числом $n = 3$ (для 4-го периода), с главным квантовым числом $n = 4$ (для 5-го периода) и с главным квантовым числом $n = 5$ (для 6-го периода). Последним элементом в 4-м периоде является инертный газ *криптон* Kr с полностью заполненной инертной замкнутой электронной оболочкой:

$$3s^2 3p^6 3d^{10}.$$

Последним в 5-м периоде является инертный газ *ксенон* Xe с полностью заполненной инертной замкнутой электронной оболочкой:

$$4s^2 4p^6 4d^{10},$$

а последним в 6-м периоде является инертный газ *радон* Rn с полностью заполненной инертной замкнутой электронной оболочкой:

$$5s^2 5p^6 5d^{10}.$$

Начиная с *лантана* La в 6-м периоде и *актиния* Ac в 7-м периоде, происходит заполнение подоболочек $4f$ с $l = 3$ и $5f$ с $l = 3$ (с их четырнадцатью состояниями) *лантанидами* и *актинидами* (их по 14 элементов).

Таким образом, квантовая теория Бора атома водорода, дополненная учётом электронного спина и принципом запрета Паули, позволяет объяснить структуру атомов химических элементов периодической системы.

Дополнение к гл. 3

Развитие атомно-молекулярного учения в химии

Представление о том, что вещество состоит из очень маленьких микро-частиц — атомов сравнительно небольшого числа химических элементов, соединяющихся по-разному в молекулы, появилось и укрепилось в химии в начале XIX в. Хотя в физике вплоть до 1912–14 гг. (до знаменитых опытов Перрена и Сведберга с броуновскими частицами) господствовало представление, что вещество непрерывно и бесконечно делимо, что никаких атомов и молекул в природе не существует.

Атомы в химию ввёл Дальтон в 1802 г. До этого он открыл «закон кратных отношений», согласно которому: *если два химических элемента соединяются более чем в одной пропорции, то есть могут образовать несколько соединений, то вес одного и другого элементов находится в простых кратных отношениях.*

Например, 16 г кислорода О соединяются с 12 г углерода С и образуют окись углерода СО; однако 32 г кислорода О могут соединиться с теми же 12 г углерода С и образовать другое соединение — углекислый газ СО₂. Ещё отчётливее эта закономерность выступает в соединениях азота N с кислородом О. Одно из то же количество — 28 весовых частей азота соединяются с 16, 32, 48, 64 и 80 весовыми частями кислорода, относящимися как 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Это окислы NO, NO₂, N₂O₃, NO₄, N₂O₅.

Закон кратных отношений Дальтон объяснил, обратившись к древнегреческой гипотезе о том, что вещество состоит из маленьких невидимых неделимых частичек — *атомов*, причём, по Дальтону, каждое простое вещество состоит из одинаковых *атомов*, *одинакового веса*, а химические соединения образованы из *молекул*, в которые соединяются различным образом атомы простых веществ — элементов.

Дальтон ввёл понятие «атомного веса химического элемента» и составил первую таблицу атомных весов (в 1803 г.). Его символьные обозначения атомов элементов оказались неудачными и не получили распространения.

Система атомных и молекулярных весов долгое время принимала за стандарт атомный вес кислорода, которому приписывался атомный вес 16 г. В настоящее время за стандартный атомный вес принимается атомный вес углерода 12 г. Атомные веса других элементов и молекулярные веса молекул определяются в относительных единицах стандартного атомного веса. Например, атомный вес атомарного азота равен 14, молекула кислорода состоит из двух атомов кислорода, атомный вес которых 16, а поэтому молекулярный вес молекулярного кислорода равен 32, молекулярный вес молекулы водорода равен 2 и т. д.

Количество любого вещества, масса которого в граммах численно равна его атомному или молекулярному весу, называется «молем» данного вещества.

Появление атомной теории Дальтона стало возможным благодаря исследованиям Лавуазье, который первым стал использовать чувствительные аналитические весы («химические весы») для взвешивания реагирующих веществ до и после реакции. Без помощи весовой методики Лавуазье Дальтон определённо не смог бы создать атомной теории.

Лавуазье, используя весы, развенчал господствовавшую в его время в химии *теорию горения*, объяснявшую процесс горения вещества выделе-

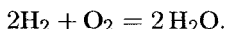
нием из него «флогистона». Он установил, что при сжигании образующиеся окислы оказываются тяжелее исходных веществ.

Из того факта, что при сжигании происходит не уменьшение, а увеличение веса, Лавуазье сделал правильное заключение, что металлы получают, а не отдают вещество при горении, как это считалось в теории флогистона. Он доказал это специальным опытом: если сжечь металл в закрытом сосуде, то часть находящегося в сосуде воздуха теряется, при этом с помощью весов Лавуазье установил, что прибавление веса металла при образовании из него окисла в точности равно потере веса воздуха в сосуде.

Масса всех веществ не может быть ни создана, ни уничтожена: она сохраняется при химических превращениях. Но вещества могут быть разложены на более простые вещества или образованы соединением простых веществ, и аналитические весы позволяют ориентироваться во всём многообразии химических превращений.

Многие химические элементы и соединения исследовались (и исследуются) в газообразном состоянии. При этом уже в начале XIX в. было замечено, что *объёмы газов, участвующих в газовых реакциях, связаны простыми кратными отношениями*. Для их объяснения Авогадро в 1811 г. провозгласил «закон Авогадро»: *равные объёмы различных газов при одинаковых условиях* (т. е. равных температурах и давлениях) *содержат одинаковое число молекул*.

Например, при соединении газообразных водорода и кислорода с образованием водяного пара два объёма водорода и один объём кислорода образуют два объёма водяного пара. Формулу соответствующей химической реакции поэтому следует записывать в виде:



Объём, занимаемый молем любого газа, называется *молярным объёмом*. При 0°C и давлении 760 mmHg объём моля любого газообразного вещества равен 22,4 л.

Согласно гипотезе Авогадро, моль любого вещества содержит одинаковое число молекул. Это число и называется «числом Авогадро» и обозначается N_A .

Точное значение числа Авогадро N_A экспериментально было найдено двумя способами. Один из них связан с электролизом, другой — с броуновским движением.

Электролиз

Растворы солей, кислот, щелочей и оснований проводят электрический ток. Их электропроводность объясняется наличием в растворах ионов. *Ионом* называется микрочастица раствора электролита, несущая электрический заряд. Если заряд положительный, то это — *катион*; если отрицательный, то — *анион*.

Заряд произвольного иона кратен некоторому основному элементарному заряду, как теперь мы знаем, равному заряду электрона.

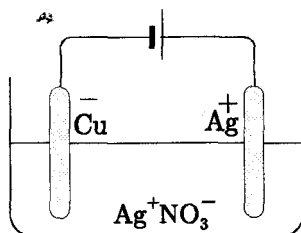
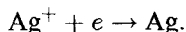


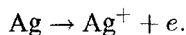
Рис. 3.4.

Рассмотрим, например, явление электролиза для водного раствора азотно-кислого серебра AgNO_3 . *Катодом* служит медная пластинка, *анодом* — серебряная пластинка. При растворении соли AgNO_3 её молекулы распадаются на ионы Ag^+ и NO_3^- . Под действием электрического поля, создаваемого подключённым источником постоянного тока, ионы Ag^+ движутся к катоду, а NO_3^- — к аноду. Если пропускать электрический ток через раствор в течение некоторого времени t , то за это время на катоде отложится некоторая масса M серебра, а масса серебряного анода уменьшится на равную массу M . При этом концентрация ионов серебра Ag^+ в растворе не изменится.

Когда катион серебра Ag^+ достигает катода, он забирает у него один электрон и превращается в нейтральный атом серебра Ag , который осаждается на катоде:



Одновременно на аноде один атом серебра Ag расщепляется на ион Ag^+ и электрон, причём ион Ag^+ переходит в раствор:



Электрон по внешней цепи переместится от анода к катоду. Таким образом,

на один атом серебра, ушедший с анода, приходится один атом серебра, отложенный на катоде, и один электрон, прошедший по внешней цепи.

Термины *катод*, *анод*, *ионы* (анионы и катионы), *электролиз*, *электролиты*, *электроды* ввёл в науку Фарадей в 1834 г.

В 1833 г. Фарадей открыл два основных закона электролиза.

1) *Масса любого вещества, выделяющегося на электроде, зависит только от полного электрического заряда, протекающего в цепи за время электролиза:*

$$M = kQ,$$

где M — масса вещества, выделившегося на электроде, Q — величина протекающего электрического заряда в цепи, k — коэффициент пропорциональности, называемый «*электрохимическим эквивалентом вещества*».

2) *Электрохимический эквивалент вещества пропорционален его «химическому эквиваленту»:*

$$k = \frac{1}{F} \frac{A}{v},$$

где $\frac{A}{v}$ — «*химический эквивалент*», т. е. отношение атомного веса вещества к его валентности, F — коэффициент пропорциональности, имеющий размерность электрического заряда, называемый «*числом Фарадея*».

В случае серебра $k = 0,0011180$ г/Кл, $A = 107,88$ г, $v = 1$, и для числа Фарадея получаем значение:

$$F = \frac{107,88}{0,0011180} = 96\,500 \text{ Кл.}$$

Таким образом, при прохождении через электролит заряда, равного 96 500 Кл, на электроде осаждается один моль одновалентного элемента.

Первое точное измерение заряда электрона было проведено Милликеном в 1910–13 гг., который нашёл, что $e = 1,592 \cdot 10^{-19}$ Кл. Используя это значение e , получаем для числа Авогадро значение $N_A = 6,06 \cdot 10^{23}$. Современное значение $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл даёт $N_A = 6,028 \cdot 10^{23}$.

Броуновское движение

Особенно убедительным доказательством для многих физиков, что вещество действительно состоит из атомов и молекул, были опыты 1908 г.

Перрена и опыты 1910–11 гг. Сведберга с броуновскими частицами, в которых впервые в прямых экспериментах было измерено значение числа Авогадро N_A .

В 1827 г. ботаник Броун, наблюдая под микроскопом взвесь пыльцы растений, обнаружил, что частицы пыльцы находятся в постоянном непрерывном хаотическом движении, названном впоследствии «броуновским движением». Оказалось, что эти частицы, имеющие намного большие размеры, чем атомы и молекулы, ведут себя как «гигантские молекулы», участвующие наравне с молекулами жидкости, в которой они взвешены, в хаотическом тепловом движении.

В экспериментах 1908 г. Перрен наблюдал в поле зрения микроскопа броуновские частицы специально приготовленной им взвеси. Взвесь он приготавливал из взвеси гуммигута и мастики, из которой при помощи центрифуги получал взвесь частичек примерно одинакового размера.

В первой серии экспериментов Перрен изучал распределение частиц по высоте в слое взвеси с помощью микроскопа большой разрешающей силы. Капля взвеси помещалась в стеклянную чашку глубиной 0,1 мм и для получения плоской поверхности она накрывалась тонким покровным стеклом. Под микроскопом можно было чётко видеть частицы в слое толщиной примерно 0,001 мм, такой слой схематично обозначен на рисунке 3.5 двумя пунктирными горизонтальными линиями. Опуская и поднимая объектив микроскопа, Перрен подсчитывал число частиц в разных сечениях и так определял их распределение по высоте.

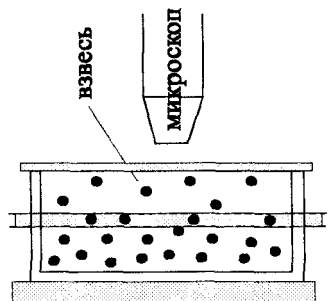


Рис. 3.5.

Вертикальное распределение молекул в газе описывается «барометрической формулой»:

$$p = p_0 e^{-Mgh/RT},$$

где p — давление на высоте h , p_0 — давление на нулевой высоте (условном уровне отсчёта высоты), M — молярный вес газа (вес одного моля), R — универсальная газовая постоянная, g — ускорение силы тяжести.

Используя число Авогадро N_A и массу m отдельной частицы, для числа n частиц в единице объёма, из барометрической формулы получаем формулу:

$$n = n_0 e^{-m N_A g h / RT},$$

так как давление p прямо пропорционально числу частиц n в единице объёма. В случае малых высот h , как в опытах Перрена, с учётом выталкивающей силы Архимеда, действующей на частицу, погружённую в жидкость, можно разложить экспоненту в ряд и получить следующую формулу:

$$\frac{n}{n_0} = 1 - \frac{m g N_A}{RT} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) h,$$

которую и использовал Перрен при интерпретации своих опытов. Здесь ρ — плотность взвеси, ρ_0 — плотность жидкости.

Прделав много опытов с различными взвесями частиц в разных жидкостях, Перрен получил для числа Авогадро значение: $N_A = 6,88 \cdot 10^{23}$.

Во *второй серии экспериментов* Перрен определил значение числа Авогадро, наблюдая за одной хаотически движущейся броуновской частицей и измеряя её среднее смещение за определённое время. Перрен использовал при этом формулу, выведенную Эйнштейном в 1905 г., которая имеет вид:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{2R}{N_A k} \cdot t,$$

где k — коэффициент пропорциональности в формуле Стокса, определяемый значением вязкости жидкости, в которой взвешена броуновская частица, и размером частицы, t — время наблюдения. Перрен из этих вторых экспериментов получил для числа Авогадро значение: $N_A = 6,85 \cdot 10^{23}$.

Итоги своим исследованиям Перрен подвёл в монографии «Атомы», выпшедшей в 1912 г. После появления этой книги главный противник атомно-молекулярной теории и постоянный оппонент работ Больцмана по кинетической теории газов влиятельный учёный физико-химик Оствальд вынужден был признать, что теория броуновского движения и её опытное подтверждение настолько ясно свидетельствуют в пользу реального существования атомов, что «не признавать этого — значило бы идти против очевидных фактов». Оствальд в то время был главным «энергетиком», а *энергетизм* в то время был общераспространённой концепцией, считавшей, что *вещество непрерывно и бесконечно делимо*.

Теория флуктуаций молекулярно-кинетической теории получила решительную проверку в экспериментах шведского физика Сведберга. К флуктуациям следует отнести и само броуновское движение. После того как в 1906–07 гг. Сведберг безуспешно пытался экспериментально проверить теорию Эйнштейна о движении броуновской частицы (что осуществил Перрен в 1908 г.), в 1910–11 гг. Сведберг занялся экспериментальной проверкой теории флуктуаций молекулярно-кинетической теории.

Эти эксперименты Сведберг проводил с коллоидными растворами золота, ртути и других металлов, которые он научился готовить до такой степени разведения, что можно было считать, что коллоидные частицы движутся независимо друг от друга, как молекулы идеального газа. Используя незадолго до этого изобретённый ультрамикроскоп, который он снабдил окуляром с сеткой, Сведберг подсчитывал число частиц, попавших в отдельные клетки сетки в поле зрения микроскопа. Число это постоянно менялось, т. е. флуктуировало, и отличалось от своего среднего равновесного значения. Таким образом Сведберг смог измерить флуктуации числа частиц в фиксированном объёме. Пользуясь формулой для этих флуктуаций из молекулярно-кинетической теории и сравнивая её со своим экспериментом, Сведберг нашёл значение числа Авогадро, очень близкое к найденному Перреном.

Свою книгу, вышедшую в один год с книгой Перрена (1912 г.), Сведберг назвал «Существование молекул».

ГЛАВА 4

Элементы строгой квантовой механики

В предыдущих главах мы кратко познакомились с историей зарождения квантовой физики в конце XIX в. — первой четверти XX в., выяснили, как было установлено существование точечного массивного атомного ядра в атоме, как были открыты дискретные стационарные состояния атома и как успешно был объяснён спектр излучения атома водорода.

Для атома водорода была изложена так называемая «старая квантовая механика» Бора–Зоммерфельда с «условиями квантования», «квантовыми орбитами» и «квантовыми скачками» электрона с одной орбиты на другую, с испусканием или поглощением атомом фотона соответствующей частоты.

Старая квантовая механика не смогла, однако, объяснить эксперименты, касающиеся многоэлектронных атомов, молекул, твёрдых тел, уже начиная с двухэлектронного атома гелия. Она не смогла объяснить ширины спектральных линий, их относительные интенсивности, сверхтонкую структуру спектральных линий, а также правила запретов квантовых переходов в атомах.

В 1925–26 гг. появилась поэтому «новая квантовая механика» Шредингера и Гейзенберга. Окончательную форму этой современной квантовой механики придали ей Шредингер и Гейзенберг, а также Дирак, Борн, Паули и многие другие исследователи.

4.1. Стационарные состояния атома водорода как решения уравнения Шредингера

Следуя традиции, для простоты рассмотрим квантовую теорию атома водорода без учёта релятивистских поправок с пренебрежением конечности массы ядра атома водорода, т. е. пренебрежём малыми, хотя и отчётливо наблюдаемыми релятивистскими эффектами в спектре атома водорода и эффектами в этом спектре, обусловленными конечностью массы ядра атома. Так как масса протона M почти в 2000 раз больше массы m электрона,

то можно считать, что $M = \infty$ и что протон, являющийся ядром атома водорода, покоится.

Эти упрощающие предположения были использованы в первых работах по квантовой механике Шредингера и Гейзенберга.

Вместе с тем в настоящее время существует также и полная квантовая теория атома водорода без указанных упрощений, но ею мы заниматься не будем.

Таким образом, рассмотрим атом водорода H как квантовую систему с одним электроном, представляющую собой тяжёлый протон с зарядом e и массой $M = \infty$ и движущийся около него лёгкий электрон с зарядом $-e$ и массой m ($e = |e|$ — абсолютная величина заряда электрона), протон притягивает к себе электрон электрической силой кулоновского притяжения.

Атом водорода является простейшим атомом и простейшей реальной квантовой системой. Квантовая механика позволяет теоретически рассчитать все детали его спектра.

4.1.1. Стационарное уравнение Шредингера для атома водорода

Основной задачей волновой квантовой механики любой квантовой системы является решение так называемого стационарного уравнения Шредингера для этой системы.

Результаты решения стационарного уравнения Шредингера для атома водорода находятся весьма в удовлетворительном (можно сказать, отличном) согласии с экспериментом в ультрафиолетовой, оптической и инфракрасной областях его спектра.

Задачу об атоме водорода мы сводим к задаче о движении электрона в фиксированном центральном поле сил с потенциалом $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$, где r — расстояние от электрона до начала координат, где находится неподвижное ядро, e — абсолютное значение заряда электрона.

Используя для потенциала обозначение $V(r)$, запишем стационарное уравнение Шредингера в приближении центрального поля в следующем виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(r)\psi = E\psi;$$

здесь ψ — волновая функция стационарного состояния, E — энергия стационарного состояния, лапласиан является дифференциальным оператором:

$$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2};$$

уравнение Шредингера рассматривается во всём бесконечном трёхмерном пространстве, т.е. функция $\psi(x, y, z)$ считается заданной при $-\infty < x, y, z < +\infty$.

Требуется отыскать решения приведённого уравнения Шредингера как при $E < 0$ (связанные состояния), так и при $E \geq 0$ (состояния ионизации и рассеяния). Ниже будем рассматривать только связанные состояния (при $E < 0$).

При $E < 0$ следует требовать, чтобы решения уравнения Шредингера — волновые функции $\psi(x, y, z)$ — достаточно быстро убывали на бесконечности. При $E \geq 0$ (состояния ионизации и рассеяния) следует требовать только, чтобы функции $\psi(x, y, z)$ были ограничены (не возрастали на бесконечности).

Решить уравнение Шредингера для стационарных связанных состояний означает, что надо найти все те значения E , для которых это уравнение имеет нетривиальные, т.е. не равные тождественно нулю решения, которые быстро убывают на бесконечности так, чтобы приведённый ниже так называемый «нормировочный интеграл» сходилсЯ. Разумеется, надо построить также и сами решения — волновые функции $\psi(x, y, z)$ — для каждого такого E .

Стационарные состояния уравнения Шредингера атома водорода являются точными аналогами *квантовых орбит старой квантовой механики*. Электрон в атоме в рассматриваемой теперь строгой квантовой механике не движется в атоме ни по какой траектории или орбите: он как бы находится одновременно сразу во всех точках бесконечного трёхмерного пространства около ядра, так как описывается заданной во всём пространстве волновой функцией $\psi(x, y, z)$. Поэтому в строгой квантовой механике говорят не об «орбитах», а об «электронных облаках» или «электронных состояниях».

4.1.2. Физический смысл волновых функций

Физический смысл волновой функции $\psi(x, y, z)$ электрона состоит в следующем. Величина

$$|\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz,$$

где x, y, z — координаты некоторой точки пространства около ядра, а $dx dy dz$ — некоторый бесконечно малый объём, окружающий эту точку, является *вероятностью найти электрон*, как точечную частицу, в объёме $dx dy dz$ около точки x, y, z при условии, что электрон пребывает в состоянии, описываемом волновой функцией $\psi(x, y, z)$.

Так как случайные события найти электрон в окрестности точки x_1, y_1, z_1 или в окрестности точки x_2, y_2, z_2 независимые друг от друга и взаимно исключающие, то вероятность найти электрон *в состоянии, описываемом функцией* $\psi(x, y, z)$, *внутри какого-нибудь заданного конечного объёма* V в пространстве около атомного ядра даётся интегралом:

$$P = \int \int \int_V |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz.$$

Согласно сформулированному физическому смыслу волновой функции $\psi(x, y, z)$, вероятность найти электрон, пребывающий в стационарном состоянии, описываемом волновой функцией $\psi(x, y, z)$, *вообще в какой-нибудь точке бесконечного пространства* (неважно какой) даётся интегралом:

$$\int \int \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx dy dz,$$

и так как это случайное событие — *достоверное* (которое обязательно произойдёт), то его вероятность равна единице, и поэтому

$$\int \int \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1;$$

это и есть упомянутое выше «условие нормировки» волновой функции.

4.1.3. *s*-состояния атома водорода

Приступим к решению стационарного уравнения Шредингера для связанных стационарных состояний атома водорода. Сначала рассмотрим сферически симметричные решения, соответствующие так называемым «*s*-состояниям», т. е. решения, для которых волновая функция сферически симметрична и зависит только от $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$:

$$\psi = f(r),$$

где f — некоторая функция от r , которую мы и будем искать. Очевидно:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = f' \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} f', \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{r} f' + \frac{x^2}{r^2} f'' - \frac{x^2}{r^3} f';$$

поэтому

$$\Delta\psi = f'' + \frac{2}{r} f',$$

где штрихи обозначают производные по r . Подставляя полученную формулу для Δf в уравнение Шредингера, получаем уравнение:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2}{r} f' + f'' \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} f &= E f, \\ f'' + \frac{2}{r} f' + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} f &= -\frac{2mE}{\hbar^2} f. \end{aligned}$$

Величина $4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / me^2 = r_0$ имеет размерность длины и называется «боровским радиусом». Энергию E выразим через безразмерный параметр λ , такой что

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \lambda.$$

Тогда придём к уравнению

$$f'' + \frac{2}{r} f' + \frac{2}{r_0 r} f = \lambda f.$$

Оказывается, наиболее простое решение этого уравнения имеет вид $f = e^{-\alpha r}$, где α — некоторая постоянная. Чтобы убедиться в этом (и найти значения констант α и λ), проведём следующие вычисления:

$$\begin{aligned} f' &= -\alpha e^{-\alpha r}, & f'' &= \alpha^2 e^{-\alpha r}, \\ \alpha^2 e^{-\alpha r} - \frac{2\alpha}{r} e^{-\alpha r} + \frac{2}{rr_0} e^{-\alpha r} &= \lambda e^{-\alpha r}; \end{aligned}$$

следовательно, приходим к двум соотношениям:

$$\alpha = \frac{1}{r_0}, \quad \lambda = \alpha^2.$$

Таким образом, мы построили решение

$$\psi_{1s} = C e^{-r/r_0}, \quad E_{1s} = E_1 = -\frac{\hbar^2}{2mr_0^2}$$

стационарного уравнения Шредингера атома водорода, в котором C — нормировочная постоянная, значение которой следует искать из приведённого условия нормировки.

Оказывается, найденное решение соответствует связанному стационарному состоянию электрона в атоме водорода с самой низкой энергией, т. е. так называемому «основному состоянию» атома.

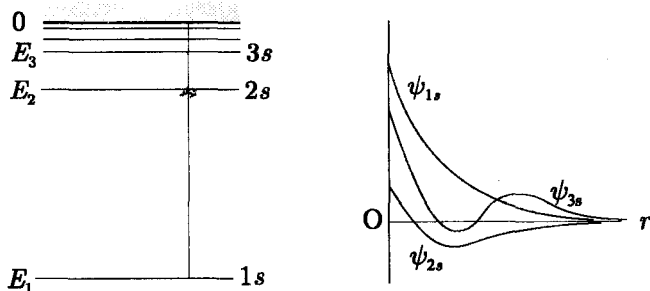


Рис. 4.1.

Существуют также и другие s -решения рассматриваемого стационарного уравнения Шредингера для атома водорода, соответствующие значениям энергии: $E_2 = E_1/4$, $E_3 = E_1/9$ и т. д. Вообще, можно показать, что любое s -решение имеет вид

$$P_{n-1}(r) e^{-\alpha_n r},$$

где $P_{n-1}(r)$ — некоторый полином от r степени $n - 1$, α_n — некоторая постоянная. Энергия этого s -решения даётся формулой:

$$E_n = \frac{E_1}{n^2};$$

число $n - 1$ равно числу нулей функции $\psi(r)$.

4.1.4. p -состояния атома водорода

Рассмотрим теперь решения стационарного уравнения Шредингера для атома водорода следующего вида:

$$\psi = x f(r),$$

где f — некоторая функция, зависящая от r .

$$\psi_{npx,y,z} = C \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} P_{n-2}(r) e^{-\alpha_n r},$$

где P_{n-2} — некоторые полиномы $(n-2)$ -ой степени.

Энергии трёх приведённых решений $\psi_{npx,y,z}$ одинаковы и равны $E_n = -\frac{E_1}{n^2}$, т.е. равны энергии состояния ns . Для любого уровня E_n с $n \geq 2$ имеем, таким образом, по три независимых p -решения.

4.1.5. d -состояния и более сложные стационарные состояния атома водорода

Наше рассмотрение можно продолжить и построить решения, которые даются произведениями функции, зависящей от r , и квадратичных комбинаций координат x, y, z . В качестве таких комбинаций можно взять одну из следующих шести комбинаций:

$$xy, yz, zx, x^2 - y^2, y^2 - z^2, z^2 - x^2;$$

из трёх последних функций только любые две линейно независимы.

Проводя аналогичные рассуждения, как для s - и p -состояний, можно прийти к следующему результату. Указанные шесть (независимых пять) состояний соответствуют одной и той же энергии $E_n = -\frac{E_1}{n^2}$ при $n \geq 3$. Эти решения описывают так называемые « d -состояния».

Рассматривая решения в виде произведений функции, зависящей только от r , и кубических комбинаций x, y, z , можно получить « f -состояния» и т. д.

4.2. Стационарные состояния как собственные функции и собственные значения гамильтониана атома водорода

4.2.1. Оператор Гамильтона для атома водорода

Применим теперь к атому водорода операторную квантовую механику. Задачу решения уравнения Шредингера для атома водорода и отыскания его стационарных состояний в операторной квантовой механике надо заменить

на проблему отыскания собственных функций и собственных значений оператора Гамильтона (или «гамильтониана») атома водорода. Гамильтонианом атома водорода называется линейный оператор:

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

действующий в пространстве волновых функций $\psi(x, y, z)$, заданных в бесконечном трёхмерном пространстве $-\infty < x, y, z < +\infty$; здесь

$$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

— оператор Лапласа.

С помощью оператора Гамильтона $\hat{H}$ стационарное уравнение Шредингера можно записать в следующем виде:

$$\hat{H} \psi = E \psi,$$

т. е. в виде «уравнения на собственные функции и собственные значения» оператора $\hat{H}$ (E — энергия соответствующего стационарного состояния); функции $\psi(x, y, z)$, заданные во всём трёхмерном пространстве, таковы, что для каждой из них интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1$$

сходится.

4.2.2. Операторы физических величин

Основная идея операторной квантовой механики состоит в том, что в ней все физические величины описываются не алгебраическими числами, как в классической механике и физике, а операторами: более точно, «линейными эрмитовыми операторами, действующими в пространстве волновых функций» рассматриваемой квантовой системы.

В случае атома водорода волновыми функциями состояний системы являются комплекснозначные функции $\psi(x, y, z)$, заданные в бесконечном трёхмерном пространстве: $-\infty < x, y, z < +\infty$.

В отличие от алгебраических чисел, для которых не важен порядок их в произведениях, для операторов порядок их следования в произведениях

важен, так как операторы, вообще говоря, не коммутируют друг с другом (следовательно, в произведениях их, вообще говоря, переставлять нельзя).

Разумеется, приборы, с помощью которых производятся измерения значений физических величин в тех или иных состояниях системы, при измерении этих значений дают показания в виде действительных чисел (а не операторов).

В операторной квантовой механике считается, что *числовые значения физической величины, которые показывает прибор, с помощью которого эта величина измеряется, — это одно из собственных значений оператора данной физической величины.*

Функциональное пространство квантовой системы, например, рассматриваемого сейчас атома водорода, обладает такими же математическими свойствами, как n -мерное векторное пространство, изучаемое в линейной алгебре. В частности, для него существуют понятия линейной зависимости и независимости волновых функций, базисных систем волновых функций и т. д. В отличие от n -мерного векторного пространства элементы функционального пространства называются не «векторами», а «функциями», точнее, «волновыми функциями». Они действительно функции, принимающие, вообще говоря, комплексные значения, т. е. значения, задаваемые комплексными числами.

Теперь, однако, как правило (но не всегда), функциональное пространство, в отличие от n -мерного векторного пространства линейной алгебры, бесконечномерное, т. е. его размерность n бесконечная (причём множество базисных волновых функций не обязательно счётное: может случиться даже, что частично или полностью континуальное).

Как в алгебраическом n -мерном векторном пространстве, в функциональном пространстве волновых функций существует *скалярное произведение*.

В функциональном пространстве волновых функций атома водорода скалярным произведением двух произвольных волновых функций $\varphi(x, y, z)$ и $\psi(x, y, z)$ называется комплексное число:

$$(\varphi, \psi) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \int \int \varphi(x, y, z)^* \psi(x, y, z) dx dy dz;$$

это число кратко обозначается как (φ, ψ) . Определённое таким образом

скалярное произведение обладает следующими свойствами:

$$\begin{aligned}(\varphi, \psi)^* &= (\psi, \varphi), \\ (\varphi, \lambda \psi) &= \lambda (\varphi, \psi), \\ (\lambda \varphi, \psi) &= \lambda^* (\varphi, \psi), \\ (\varphi, \psi_1 + \psi_2) &= (\varphi, \psi_1) + (\varphi, \psi_2), \\ (\varphi_1 + \varphi_2, \psi) &= (\varphi_1, \psi) + (\varphi_2, \psi);\end{aligned}$$

здесь звёздочка означает комплексное сопряжение.

Очевидно также, что если $(\psi, \psi) = 0$, то волновая функция $\psi \equiv 0$ (тождественно равна нулю).

Эрмитовым оператором, действующим в функциональном пространстве, называется оператор $\hat{A}$, обладающий тем свойством, что для произвольных двух функций φ и ψ справедливо соотношение:

$$(\varphi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\varphi, \psi),$$

т. е. действие оператора $\hat{A}$ можно перебросить с правого компонента произведения на левый и обратно.

УПРАЖНЕНИЕ 1. Доказать, что оператор $\hat{H}$ для атома водорода эрмитов.

Оператор $\hat{H}$ для атома водорода имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V.$$

Что касается второго слагаемого V (оператора потенциальной энергии), представляющего собой оператор умножения на функцию $V(x, y, z)$, его эрмитовость очевидна, так как

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* V \psi \, dx dy dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (V \varphi)^* \psi \, dx dy dz,$$

здесь ψ и φ — две произвольные, вообще говоря, комплексные функции x, y, z , а $V(x, y, z)$ — действительная функция. Покажем, что эрмитовым оператором является и первое слагаемое (оператор кинетической энергии). Действительно, интегрируя два раза по частям по z и учиты-

вая, что на бесконечности функции ψ и φ и их производные равны нулю, например, получаем

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi \, dx dy dz &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \frac{\partial}{\partial z} \psi \, dx dy \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \\ &- \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \varphi^*}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial z} \, dx dy dz = \\ &= - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \varphi^*}{\partial z} \psi \, dx dy \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial z^2} \psi \, dx dy dz; \end{aligned}$$

обе получившиеся подстановки при $z = \pm\infty$ обращаются в нуль для наших функций φ и ψ . Поэтому имеем соотношение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \, dx dy dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial z^2} \psi \, dx dy dz,$$

которое и свидетельствует об эрмитовости оператора $\partial^2/\partial z^2$.

УПРАЖНЕНИЕ 2. Показать, что линейный оператор частной производной $\partial/\partial x$ не является эрмитовым оператором, а оператор $\hbar/i \partial/\partial x$ — эрмитов, где $i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица.

Оператор $\partial/\partial x$ не является эрмитовым. Действительно, пусть ψ и φ — две произвольные функции x, y, z . Тогда, интегрируя по частям, получим, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx dy dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \psi \, dy dz \Big|_{x=-\infty}^{x=+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} \psi \, dx dy dz.$$

Подстановка обращается в нуль, но перед вторым слагаемым появляется знак минус и потому

$$\left(\varphi, \frac{\partial}{\partial x} \psi \right) = - \left(\frac{\partial}{\partial x} \varphi, \psi \right) \neq \left(\frac{\partial}{\partial x} \varphi, \psi \right).$$

Оператор $\hbar/i \partial/\partial x$ является эрмитовым. Действительно, снова интегрируя по частям, получим, что

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx dy dz &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \psi \, dy dz \Big|_{x=-\infty}^{x=+\infty} - \\ &- \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} \psi \, dx dy dz = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \varphi \right)^* \psi \, dx dy dz; \end{aligned}$$

подстановка при $x = \pm\infty$ обращается в нуль. Так что действительно

$$\left(\varphi, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi\right) = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \varphi, \psi\right);$$

оператор $\hbar/i \partial/\partial x$ — эрмитов.

4.2.3. Проблема на собственные значения и собственные функции эрмитового оператора

Собственной функцией произвольного оператора $\hat{A}$ называется *волновая функция* ψ , не равная тождественно нулю, при действии на которую оператором $\hat{A}$ получается эта волновая функция, умноженная на некоторое число α :

$$\hat{A}\psi = \alpha\psi \quad (\psi \neq 0).$$

Число α называется «собственным значением оператора $\hat{A}$, соответствующим данной собственной функции ψ ». Функция ψ называется «собственной функцией оператора $\hat{A}$, соответствующей собственному значению α ».

Математическая проблема на собственные значения и собственные функции данного эрмитового оператора заключается в отыскании всех его собственных значений и соответствующих им собственных функций.

Может случиться, что одному собственному значению α эрмитова оператора соответствует не одна, а несколько линейно независимых собственных функций, например, две функции ψ_1 и ψ_2 . Тогда говорят, что имеем «случай вырождения» собственного значения α . В этом «вырожденном» случае произвольная линейная комбинация собственных функций, соответствующих вырожденному собственному значению, будет тоже собственной функцией, отвечающей этому значению.

Действительно, если у нас имеются две линейно независимые собственные функции ψ_1 и ψ_2 , т.е. такие функции, для которых

$$\hat{A}\psi_1 = \alpha\psi_1 \quad (\psi_1 \neq 0), \quad \hat{A}\psi_2 = \alpha\psi_2 \quad (\psi_2 \neq 0),$$

то в силу линейности оператора $\hat{A}$:

$$\hat{A}(C_1\psi_1 + C_2\psi_2) = \alpha(C_1\psi_1 + C_2\psi_2),$$

где C_1 и C_2 — произвольные комплексные числа. Так что функция $C_1\psi_1 + C_2\psi_2$ действительно является собственной функцией оператора $\hat{A}$, соответствующей собственному значению α .

Собственные функции, соответствующие вырожденному собственному значению α , образуют конечномерное (в случае вырождения конечной кратности) или бесконечномерное (в случае вырождения бесконечной кратности) функциональное векторное пространство.

Число линейно независимых собственных функций, соответствующих вырожденному собственному значению, называется его *кратностью*, точнее «кратностью вырождения». Если кратность вырождения равна единице, то говорят, что собственное значение «не вырождено».

Кратность вырождения — это размерность функционального пространства собственных функций, соответствующих данному вырожденному собственному значению.

Приведём без доказательства четыре теоремы, которые следует иметь в виду при решении проблемы на отыскание собственных значений и собственных функций эрмитового оператора.

Теорема 1. *Собственные значения α эрмитового оператора $\hat{A}$ действительные:*

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi &= \alpha\psi \quad (\psi \neq 0) \\ \Rightarrow \quad \alpha &= \text{действительное.}\end{aligned}$$

Теорема 2. *Собственные функции ψ и φ эрмитового оператора $\hat{A}$, соответствующие различным собственным значениям α и β ($\alpha \neq \beta$), ортогональны друг другу:*

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi &= \alpha\psi \quad (\psi \neq 0), \quad \hat{A}\varphi = \beta\varphi \quad (\varphi \neq 0), \quad \alpha \neq \beta \\ \Rightarrow \quad (\psi, \varphi) &= 0.\end{aligned}$$

Теорема 3. *Для любого вырожденного собственного значения α эрмитового оператора $\hat{A}$ кратности n можно указать n взаимно ортогональных его собственных функций $\psi_1, \dots, \psi_n$, соответствующих этому собственному значению α , таких, что любую собственную функцию ψ этого оператора, соответствующую собственному числу α , можно представить в виде линейной комбинации:*

$$\psi = C_1 \psi_1 + \dots + C_n \psi_n$$

взаимно ортогональных собственных функций, здесь $C_1, \dots, C_n$ — комплексные числа.

Функции $\psi_1, \dots, \psi_n$ называют базисными собственными функциями функционального пространства рассматриваемого вырожденного собственного значения α .

Теорема 4. Для любого эрмитового оператора собственные функции, соответствующие всем его невырожденным собственным числам, и базисные собственные функции, соответствующие всем его вырожденным собственным числам, в совокупности образуют базисную ортогональную систему функций полного функционального пространства, в котором действует эрмитов оператор.

4.2.4. Физический смысл собственных значений и собственных функций оператора физической величины

Пусть оператором физической величины A является эрмитов оператор $\hat{A}$, и пусть α_n — собственные значения и ψ_n — собственные функции этого оператора $\hat{A}$:

$$\hat{A}\psi_n = \alpha_n \psi_n;$$

предположим, что функции ψ_n нормированы на единицу, т. е.

$$(\psi_n, \psi_n) = 1 \quad \text{при всех } n.$$

Рассмотрим физический прибор для измерения значений величины A и произведём с его помощью измерение значения этой физической величины у системы, находящейся в состоянии ψ .

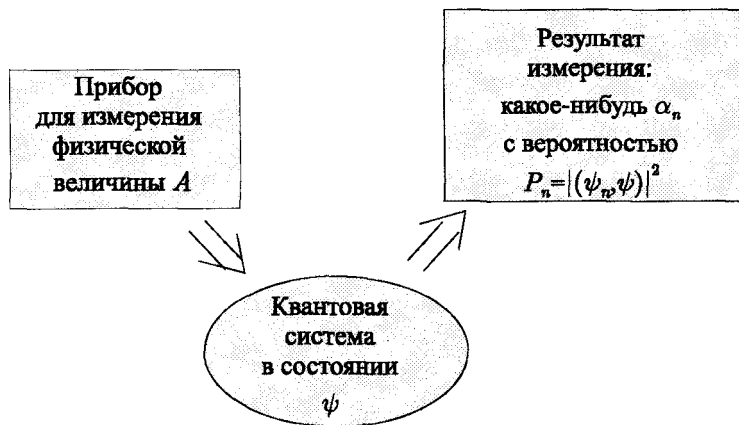


Рис. 4.3.

Считаем, что волновая функция ψ этого состояния тоже нормирована на единицу, т. е. $(\psi, \psi) = 1$.

Физический смысл собственных значений α_n состоит в том, что это набор значений, одно из которых показывает прибор при измерении значения величины A . Причём при измерении прибор покажет значение α_n с вероятностью

$$P_n = |(\psi_n, \psi)|^2.$$

Каждая вероятность заключена в пределах $0 \leq P_n \leq 1$, и сумма всех вероятностей равна единице, т. е. $\sum_n P_n = 1$.

4.3. Интегралы движения и квантовые числа стационарных состояний квантовой системы

4.3.1. Коммутируемость оператора интеграла движения с гамильтонианом

Физическая величина A , явным образом не зависящая от времени, называется интегралом движения, если её среднее значение $\langle A \rangle$ для любой зависящей от времени волновой функции $\Psi = \Psi(t)$ квантовой системы не зависит от времени.

Средним значением $\langle A \rangle$ физической величины A в состоянии, описываемом волновой функцией ψ , называется величина

$$\langle A \rangle = (\psi, \hat{A} \psi), \quad \forall \psi \quad (\psi, \psi),$$

в правую часть которой входит скалярное произведение функций ψ и $\hat{A} \psi$.

Здесь $\hat{A}$ — оператор физической величины, ψ — нормированная волновая функция рассматриваемого состояния системы, для которой $(\psi, \psi) = 1$.

Полная, или временная, волновая функция Ψ удовлетворяет временному уравнению Шредингера:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi,$$

причём рассмотрим любое решение указанного уравнения, т. е. решение, удовлетворяющее произвольному начальному условию:

$$\Psi \Big|_{t=0} = \psi,$$

где ψ — произвольная волновая функция.

Вычислим производную по времени от среднего значения произвольной физической величины A для произвольного состояния Ψ и приравняем её нулю. Получим тогда, что

$$\begin{aligned} 0 = \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \frac{d}{dt} (\Psi, \hat{A} \Psi) = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}, \hat{A} \Psi \right) + \left(\Psi, \hat{A} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) = \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi, \hat{A} \Psi \right) + \left(\Psi, \hat{A} \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi \right) \right); \end{aligned}$$

здесь скобки $(,)$ означают *скалярное произведение* волновых функций; мы учли, что оператор $\hat{A}$ *не* зависит явно от времени.

Воспользуемся теперь правилом, что произвольное число λ , стоящее множителем перед первым компонентом скалярного произведения, можно вынести из-под знака скалярного произведения:

$$(\lambda \psi, \varphi) = \lambda^* (\psi, \varphi),$$

где $*$ означает комплексное сопряжение, а число λ , стоящее множителем перед вторым компонентом скалярного произведения, можно просто вынести из-под знака скалярного произведения:

$$(\psi, \lambda \varphi) = \lambda (\psi, \varphi).$$

Таким образом, из полученного соотношения непосредственно следует, что

$$0 = \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \Psi, \hat{A} \Psi) - \frac{i}{\hbar} (\Psi, \hat{A} \hat{H} \Psi).$$

Воспользуемся теперь тем, что оператор $\hat{H}$ эрмитов. Поэтому в первом слагаемом в скалярном произведении его действие можно перенести с первого компонента на второй. Таким образом, приходим к равенству:

$$0 = \frac{i}{\hbar} (\Psi, \hat{H} \hat{A} \Psi) - \frac{i}{\hbar} (\Psi, \hat{A} \hat{H} \Psi) = \frac{i}{\hbar} (\Psi, \{\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}\} \Psi).$$

Полагая в этом соотношении $t = 0$, заключаем, что

$$(\psi, \{\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}\} \psi) = 0,$$

и так как ψ — произвольная функция, то отсюда непосредственно следует, что

$$\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H} = 0.$$

Приходим к следующей теореме.

Теорема. *Оператор $\hat{A}$ любого интеграла движения квантовой системы, явно не зависящий от времени, коммутирует с гамильтонианом $\hat{H}$ этой квантовой системы.*

Если оператор $\hat{A}$ физической величины A коммутирует с гамильтонианом системы $\hat{H}$, то эта физическая величина является интегралом движения.

Покажем теперь, что собственная функция ψ_n гамильтониана $\hat{H}$ является также собственной функцией оператора $\hat{A}$ любого интеграла движения.

Рассмотрим, однако, только простой случай невырожденного собственного значения энергии E_n . Так как

$$\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H} = 0,$$

то очевидно

$$\hat{H}(\hat{A}\psi_n) - \hat{A}(\hat{H}\psi_n) = 0.$$

Следовательно,

$$\hat{H}(\hat{A}\psi_n) - E_n(\hat{A}\psi_n) = 0, \quad \hat{H}(\hat{A}\psi_n) = E_n(\hat{A}\psi_n).$$

Так как собственное значение энергии E_n , по нашему предположению, не вырождено, то отсюда заключаем, что функция $\hat{A}\psi_n$ с точностью до умножения на произвольную константу, должна совпадать с функцией ψ_n (так что функция $\hat{A}\psi_n$ является собственной функцией гамильтониана $\hat{H}$ с той же самой энергией E_n , что и функция ψ_n). Следовательно,

$$\hat{A}\psi_n = \alpha_n \psi_n,$$

где α_n — число.

Таким образом, мы доказали следующую теорему.

Теорема. *Собственная функция ψ_n гамильтониана квантовой системы является собственной функцией любого интеграла движения этой системы.*

Мы доказали эту теорему для невырожденного значения энергии E_n гамильтониана, но она справедлива и в случае произвольного вырожденного значения энергии E_n .

Вычислим среднее значение $\langle A \rangle$ интеграла движения A в стационарном состоянии ψ_n . Очевидно:

$$\langle A \rangle = (\psi_n, \hat{A}\psi_n) = (\psi_n, \alpha_n \psi_n) = \alpha_n (\psi_n, \psi_n) = \alpha_n,$$

так как, по предположению, $(\psi_n, \psi_n) = 1$.

Среднее значение интеграла движения A совпадает с собственным значением α_n его оператора $\hat{A}$.

Вычислим неопределённость ΔA интеграла движения A в стационарном состоянии ψ_n . Имеем следующий результат:

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= (\psi_n, \hat{A}^2 \psi_n) - (\psi_n, \hat{A} \psi_n)^2 = \\ &= (\psi_n, \hat{A}(\alpha_n \psi_n)) - \alpha_n^2 = \alpha_n^2 - \alpha_n^2 = 0. \end{aligned}$$

В стационарном состоянии ψ_n квантовой системы не только неопределённость энергии ΔE равна нулю, но также равна нулю и неопределённость ΔA любого интеграла движения.

То есть как энергия, так и все интегралы движения имеют точные значения в стационарных состояниях.

4.3.2. Квантовые числа

Остановимся на принятом в современной квантовой механике удобном способе нумерации так называемыми «квантовыми числами» стационарных состояний квантовых систем, в частности, стационарных состояний атома водорода.

Нумерация эта основана на теореме, которую мы приводим здесь без доказательства, а также на определении понятия «полной системы физических величин», которое основано на этой теореме.

Теорема. Для системы попарно коммутирующих друг с другом эрмитовых операторов $\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{C}$ можно построить полную систему одновременных собственных функций

$$\hat{A} \psi_n = \alpha_n \psi_n, \quad \hat{B} \psi_n = \beta_n \psi_n, \quad \dots \quad \hat{C} \psi_n = \gamma_n \psi_n.$$

Определение. Система попарно коммутирующих эрмитовых операторов $\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{C}$ называется полной, если у одновременной системы собственных функций ψ_n этих операторов не существует таких двух функций ψ_{n1} и ψ_{n2} , у которых наборы собственных чисел $\alpha_{n1}, \beta_{n1}, \dots, \gamma_{n1}$ и $\alpha_{n2}, \beta_{n2}, \dots, \gamma_{n2}$ одинаковы.

Собственные числа $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ полной системы попарно коммутирующих эрмитовых операторов дают математически очень естественный способ нумерации одновременных собственных функций указанной полной системы операторов. Этот способ используется в современной квантовой механике.

4.3.3. Полные наборы коммутирующих друг с другом и с гамильтонианом физических величин квантовой системы

Вследствие наличия у квантовой системы физических симметрий, энергии стационарных состояний системы, т.е. собственные значения её гамильтониана $\hat{H}$, как правило, вырождены (как в случае атома водорода, для которого вырождение уровней связано с пространственной сферической симметрией). Таким образом, стационарные состояния нельзя однозначно характеризовать только значениями их энергий.

Для однозначного обозначения стационарных состояний квантовой системы приходится поэтому рассматривать не только её гамильтониан $\hat{H}$ и его собственные значения, а целый набор (из конечного числа) попарно коммутирующих между собой и коммутирующих с гамильтонианом операторов физических величин

$$\hat{H}, \hat{A}, \hat{B}, \hat{C},$$

являющихся интегралами движения рассматриваемой квантовой системы, и их одновременные собственные функции и значения. Число дополнительных операторов $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$ и т.д. интегралов движения, которые надо добавить к гамильтониану, чтобы получить из него полную систему операторов, конечно.

Указанная система величин полна в том смысле, что одновременные собственные функции её операторов не вырождены. Физическая величина, оператор которой коммутирует с гамильтонианом, является интегралом движения.

В случае атома водорода, без учёта спина электрона, полным является набор коммутирующих друг с другом величин $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, где $\hat{L}^2$ — оператор квадрата орбитального момента импульса электрона, $\hat{L}_z$ — оператор проекции орбитального момента импульса электрона на ось Oz .

Если две физические величины A и B характеризуются коммутирующими друг с другом операторами $\hat{A}$ и $\hat{B}$ ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$), то в качестве их одновременных собственных функций ($\hat{A}\psi_n = \alpha_n\psi_n$, $\hat{B}\psi_n = \beta_n\psi_n$) можно взять одну и ту же систему волновых функций ψ_n .

Действительно, возьмём какую-нибудь собственную функцию ψ_n оператора $\hat{A}$ и докажем, что она является собственной функцией оператора $\hat{B}$. Рассмотрим функцию $\hat{B}\psi_n$. Действуя на неё оператором $\hat{A}$, получим $\hat{A}(\hat{B}\psi_n) = \hat{A}\hat{B}\psi_n = \hat{B}\hat{A}\psi_n = \hat{B}\alpha_n\psi_n = \alpha_n(\hat{B}\psi_n)$ (при написании третьего равенства мы воспользовались тем, что $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$). Если значение α_n

не вырождено, то отсюда заключаем, что $\hat{B}\psi_n = C\psi_n$, где C — некоторая постоянная, т. е. что ψ_n является собственной функцией оператора $\hat{B}$. Если значение α_n вырождено, то можно доказать (с помощью довольно длинных рассуждений), что всегда можно выбрать такие линейные комбинации собственных функций для собственного значения α_n , что они будут собственными функциями и оператора $\hat{B}$.

4.4. Операторы орбитального момента импульса электрона

4.4.1. Фундаментальные коммутационные соотношения для операторов проекций орбитального углового момента

В классической механике момент импульса электрона определяется векторной формулой

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r}, m\mathbf{v}],$$

в которой $\mathbf{r}$ — радиус-вектор электрона, $\mathbf{v}$ — мгновенная скорость электрона.

В квантовой механике моменту импульса соответствует векторный эрмитов оператор

$$\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}].$$

Здесь

$$\hat{x} = x., \quad \hat{y} = y., \quad \hat{z} = z.$$

— операторы декартовых координат электрона, точка означает, что это оператор умножения функции соответственно на x , y , z . Далее

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

— операторы проекций импульса электрона.

Таким образом, операторы компонент момента импульса имеют следующий вид:

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

Найдём коммутационные соотношения для операторов проекций орбитального углового момента. Пусть ψ — произвольная функция. Тогда имеем

следующие соотношения:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x \hat{L}_y \psi &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi = \\ &= -\hbar^2 \left(yz \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} + y \frac{\partial}{\partial x} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} + zx \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right) \psi, \\ \hat{L}_y \hat{L}_x \psi &= -\hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi = \\ &= -\hbar^2 \left(zy \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + xz \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} + x \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi.\end{aligned}$$

Вычитая вторую формулу из первой, получим

$$(\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x) \psi = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \cdot \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi = i\hbar \hat{L}_z \psi.$$

Так как функция ψ — произвольная, то получаем следующие так называемые «фундаментальные коммутационные соотношения» для операторов проекций момента импульса:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y,$$

где квадратные скобки обозначают коммутатор двух операторов:

$$[A, B] \equiv AB - BA.$$

Как видим, операторы $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ не коммутируют друг с другом. Рассмотрим теперь так называемый «оператор квадрата углового момента»

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2.$$

Вычислим коммутатор операторов $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_x$:

$$\begin{aligned}[\hat{L}_x, \hat{L}^2] &= [\hat{L}_x, \hat{L}_y^2] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z^2] = \\ &= \hat{L}_y [\hat{L}_x, \hat{L}_y] + [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \hat{L}_y + \hat{L}_z [\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \hat{L}_z = \\ &= i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z + i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y - i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y - i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z = 0;\end{aligned}$$

здесь мы воспользовались свойством коммутатора:

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C};$$

таким образом, имеем равные нулю коммутаторы:

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

4.5. Операторы спинного момента импульса электрона

4.5.1. Фундаментальные коммутационные соотношения для операторов проекций спинного углового момента

Электрон не является бесструктурной точечной частицей, характеризующейся только декартовыми координатами x, y, z . Он обладает также ещё и «внутренней» степенью свободы — *спином*, являющимся внутренним моментом импульса электрона. То есть на самом деле электрон имеет не три, а четыре координаты: x, y, z, σ_z , где σ_z — проекция спина электрона на ось Oz взятой декартовой системы координат; причём эта проекция принимает только два значения: $\sigma_z = \pm \hbar/2$.

С учётом спина состояние электрона следует описывать не волновой функцией $\psi(x, y, z)$, а волновой функцией $\psi(x, y, z, \sigma_z)$, зависящей также и от спиновой переменной σ_z . Соответственно операторы физических величин теперь действуют в пространстве функций $\psi(x, y, z, \sigma_z)$. Так как спиновая переменная принимает два значения, то рассматриваемые новые волновые функции можно представить (что обычно и делают) в виде функций-столбцов 1×2 :

$$\begin{pmatrix} \psi_1(x, y, z) \\ \psi_2(x, y, z) \end{pmatrix}.$$

Физический смысл функций $\psi_1(x, y, z)$ и $\psi_2(x, y, z)$ состоит в следующем. Величина

$$|\psi_1(x, y, z)|^2 dx dy dz$$

даёт вероятность найти электрон в объёме $dx dy dz$ около точки x, y, z , имеющий проекцию спина на ось Oz , равную $\sigma_z = \hbar/2$, а величина

$$|\psi_2(x, y, z)|^2 dx dy dz$$

является вероятностью найти электрон в объёме $dx dy dz$ около точки x, y, z , имеющий проекцию спина на ось Oz , равную $\sigma_z = -\hbar/2$.

Операторы декартовых проекций спинного момента импульса электрона действуют только на спиновую переменную и являются следующими матрицами 2×2 :

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

которые ввёл в квантовую механику Паули в 1927 г.

Основанием, что эти операторы являются квантово-механическими операторами декартовых проекций спинного момента импульса, служит

то, что они удовлетворяют *в точности* таким же фундаментальным коммутационным соотношениям, каким удовлетворяют операторы декартовых проекций орбитального момента импульса:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y.$$

УПРАЖНЕНИЕ 3. Доказать, что операторы $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ являются эрмитовыми операторами.

Матрица 2×2

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

произвольного эрмитова оператора — эрмитова, т.е. соответствует эрмитовому оператору, если $a_{11} = a_{11}^*, a_{22} = a_{22}^*, a_{12} = a_{21}^*$. Легко видеть, что матрицы

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

обладают указанным свойством.

УПРАЖНЕНИЕ 4. Доказать, что операторы $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ удовлетворяют приведённым коммутационным соотношениям.

Действительно,

$$\begin{aligned} \hat{S}_x \hat{S}_y &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} = \frac{i\hbar}{2} \hat{S}_z, \\ \hat{S}_y \hat{S}_x &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = -\frac{i\hbar}{2} \hat{S}_z, \end{aligned}$$

следовательно,

$$\hat{S}_x, \hat{S}_y - \hat{S}_y, \hat{S}_x = i\hbar\hat{S}_z.$$

Далее,

$$\begin{aligned} \hat{S}_y \hat{S}_z &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{i\hbar}{2} \hat{S}_x, \\ \hat{S}_z \hat{S}_y &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix} = -\frac{i\hbar}{2} \hat{S}_x, \end{aligned}$$

следовательно,

$$\hat{S}_y, \hat{S}_z - \hat{S}_z, \hat{S}_y = i\hbar\hat{S}_x.$$

Далее,

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \hat{S}_x &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{i\hbar}{2} \hat{S}_y, \\ \hat{S}_x \hat{S}_z &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = -\frac{i\hbar}{2} \hat{S}_y. \end{aligned}$$

следовательно,

$$\widehat{S}_z, \widehat{S}_x - \widehat{S}_x, \widehat{S}_z = i\hbar\widehat{S}_y.$$

Как и для операторов орбитального момента импульса, полезно рассмотреть оператор квадрата спинového момента импульса

$$\widehat{S}^2 = \widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_z^2,$$

который на самом деле является *единичным оператором*, так как

$$\widehat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

УПРАЖНЕНИЕ 1. Доказать, что оператор $\widehat{S}^2$ даётся единичной матрицей.

Действительно,

$$\begin{aligned} & \widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_z^2 = \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Из приведённого вида оператора $\widehat{S}^2$ непосредственно следует, что спин электрона s равен $\frac{1}{2}$, так как $\frac{3}{4} = s(s+1)$ при $s = \frac{1}{2}$.

Очень легко убедиться в справедливости следующих коммутационных соотношений:

$$[\widehat{S}^2, \widehat{S}_x] = 0, \quad [\widehat{S}^2, \widehat{S}_y] = 0, \quad [\widehat{S}^2, \widehat{S}_z] = 0,$$

т. е. операторы проекций спинového момента импульса коммутируют с оператором квадрата спинového момента импульса аналогично тому, как операторы орбитального момента импульса коммутируют с оператором квадрата орбитального момента импульса.

Уравнение Шредингера с учётом спина теперь следует записывать в виде

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(r) \right\} \begin{pmatrix} \psi_1(x, y, z) \\ \psi_2(x, y, z) \end{pmatrix} = \\ &= E \begin{pmatrix} \psi_1(x, y, z) \\ \psi_2(x, y, z) \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Полным набором физических величин с учётом спина теперь будут величины

$$\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z,$$

а квантовыми числами, однозначно характеризующими стационарные состояния атома водорода с учётом спина, будет четвёрка чисел

$$n, l, m, m_s,$$

где $m_s = \pm 1/2$; квантовое число s спинового углового момента указывать не надо, так как всегда $s = 1/2$.

4.6. Нахождение одновременных собственных состояний системы операторов $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$

4.6.1. Сферические координаты

Воспользуемся сферическими координатами, которые более удобны при рассмотрении решений уравнения Шредингера для атома водорода, чем декартовы координаты x, y, z . Сферические и декартовы координаты связаны соотношениями:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi,$$

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

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

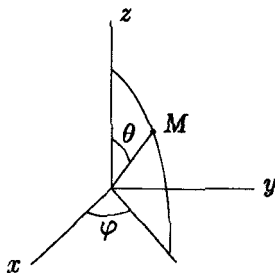


Рис. 4.4.

УПРАЖНЕНИЕ 6. Строго вывести приведённые формулы преобразований сферических и декартовых координат.

Возьмём приведённый чертёж и спроектируем точку M на ось Oz и на плоскость Oxy , как это показано на приводимом рисунке. Тогда

$$OM_1 \equiv z = r \cos \theta, \quad OM_2 = r \sin \theta.$$

Спроектируем далее точку M_2 на оси Ox и Oy и построим точки N_1 и N_2 . Тогда

$$ON_1 \equiv x = OM_2 \cos \varphi = r \sin \theta \cos \varphi,$$

$$ON_2 \equiv y = OM_2 \sin \varphi = r \sin \theta \sin \varphi.$$

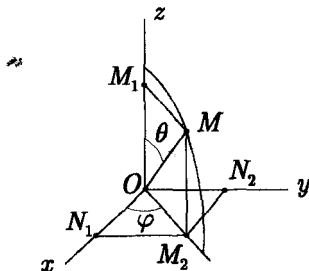


Рис. 4.5.

Получили приведённые выше формулы, выражающие x, y, z через r, θ, φ .

Уравнение Шредингера в сферических координатах примет следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi.$$

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

Возьмём формулы преобразования

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta;$$

с их помощью произвольную функцию $\psi(x, y, z)$ можно превратить в функцию $\psi(r, \theta, \varphi)$. Теперь

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial r} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial r} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x} + \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial z},$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \theta} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \theta} = r \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x} + r \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial y} - r \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial z},$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} = -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial y}.$$

Таким образом,

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

Умножим первую формулу на $r \sin \theta$, а вторую на $\cos \theta$ и сложим их, получим

$$\begin{aligned}(r \sin^2 \theta \cos \varphi + r \cos^2 \theta \cos \varphi) \frac{\partial}{\partial x} + (r \sin^2 \theta \sin \varphi + r \cos^2 \theta \sin \varphi) \frac{\partial}{\partial y} = \\ = r \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} = r \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta},\end{aligned}$$

члены с производной $\partial/\partial z$ взаимно уничтожаются.

Рассмотрим это равенство и равенство, получаемое из формулы для производной $\partial/\partial \varphi$, и составим из них систему двух линейных алгебраических уравнений для двух производных $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$:

$$\begin{cases} r \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} = r \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta}, \\ -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{cases}$$

Умножим первое уравнение на $\sin \theta \sin \varphi$, а второе на $\cos \varphi$ и исключим $\partial/\partial x$, получим

$$\begin{aligned}r \sin \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial y} + r \sin \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial y} = r \sin \theta \frac{\partial}{\partial y} = \\ = r \sin^2 \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Умножим теперь первое уравнение на $\sin \theta \cos \varphi$, а второе на $-\sin \varphi$ и исключим $\partial/\partial y$, получим

$$\begin{aligned}r \sin \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial x} = r \sin \theta \frac{\partial}{\partial x} = \\ = r \sin^2 \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Из исходной формулы для производной $\partial/\partial r$ получим также, что

$$\begin{aligned} \cos \theta \frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial r} - \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} - \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} = \\ &= \frac{\partial}{\partial r} - \sin \theta \cos \varphi \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \\ &\quad - \sin \theta \sin \varphi \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial r} - \sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}.$$

Таким образом, окончательно приходим к следующим формулам:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}. \end{aligned}$$

Вычислим теперь лапласиан. Имеем

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \\ &= \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \times \\ &\quad \times \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \\ &\quad + \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \times \\ &\quad \times \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \\ &\quad + \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \\ r^2 : \quad &= (\sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \cos^2 \theta) \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \\ \theta^2 : \quad &+ \boxed{\frac{1}{r^2} \cos \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} + \boxed{\frac{1}{r^2} \cos \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} + \\ &+ \boxed{\frac{1}{r^2} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varphi^2 : & \quad + \boxed{\frac{\sin \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)} + \boxed{\frac{\cos \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)} + \\
r \theta : & \quad + \boxed{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} + \boxed{\frac{1}{r} \cos \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \right)} + \\
& \quad + \boxed{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} + \boxed{\frac{1}{r} \cos \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \right)} - \\
& \quad - \boxed{\cos \theta \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} - \boxed{-\frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \right)} - \\
r \varphi : & \quad - \boxed{\sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)} - \boxed{-\frac{1}{r} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} \right)} + \\
& \quad + \boxed{\sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)} + \boxed{\frac{1}{r} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} \right)} - \\
\theta \varphi : & \quad - \frac{1}{r^2} \cos \theta \cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \boxed{\frac{1}{r^2} \sin \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} + \\
& \quad + \frac{1}{r^2} \cos \theta \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \boxed{\frac{1}{r^2} \cos \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right)}.
\end{aligned}$$

Преобразуя входящие сюда отдельные операторные слагаемые, получаем равенства:

$$\theta^2 : \quad \boxed{\frac{1}{r^2} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} = -\frac{1}{r^2} \cos \theta \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2},$$

$$\boxed{\frac{1}{r^2} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} = \frac{1}{r^2} \sin \theta \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \sin^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2},$$

$$\varphi^2 : \quad \boxed{\frac{\sin \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)} = \frac{\sin^2 \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

$$\boxed{\frac{\cos \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)} = \frac{\cos^2 \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{\cos \varphi \sin \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

$$r \theta : \quad \boxed{\sin \theta \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} = -\frac{1}{r^2} \sin \theta \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta},$$

$$\boxed{\frac{1}{r} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \right)} = \frac{1}{r} \cos^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial r},$$

$$\boxed{-\cos \theta \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} = \frac{1}{r^2} \cos \theta \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \cos \theta \sin \theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta},$$

$$\begin{aligned}
& \boxed{-\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \right)} = \frac{1}{r} \sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta}, \\
r \varphi : & \boxed{-\frac{1}{r} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} \right)} = \frac{1}{r} \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial r}, \\
& \boxed{\frac{1}{r} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} \right)} = \frac{1}{r} \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial r}, \\
\theta \varphi : & \boxed{-\frac{1}{r^2} \sin \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} = \\
& = \frac{1}{r^2} \sin^2 \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r^2} \sin \varphi \cos \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta}, \\
& \boxed{\frac{1}{r^2} \cos \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right)} = \\
& = \frac{1}{r^2} \cos^2 \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \cos \varphi \sin \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta}.
\end{aligned}$$

Используя эти равенства и отбрасывая взаимно сокращающиеся члены, полученное выше выражение для лапласиана представляем теперь в следующем виде:

$$\begin{aligned}
\Delta &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \sin^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \\
&+ \frac{\sin^2 \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos^2 \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r} \cos^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} + \\
&+ \frac{1}{r} \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \sin^2 \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \cos^2 \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} = \\
&= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = \\
&= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.
\end{aligned}$$

Получили очень простое выражение для лапласиана в сферических координатах.

4.6.2. Сферические функции

Существует полная система ортонормированных функций (т. е. взаимно ортогональных и нормированных функций), называемых *сферическими функциями*, по которой можно разложить (т. е. однозначно представить в виде суммы, может быть, бесконечного числа сферических функций) любую функцию $f(\theta, \varphi)$.

Эти функции принято обозначать $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, причём индекс l принимает неотрицательные целочисленные значения: $l = 0, 1, \dots$, а при фиксированном индексе l индекс m пробегает $2l+1$ значений: $m = -l, -l+1, \dots, l$. Функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ удовлетворяют условиям ортонормировки:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta_{l',l} \delta_{m',m},$$

причём $\delta_{l',l} = 1$ при $l' = l$ и $= 0$ при $l' \neq l$, $\delta_{m',m} = 1$ при $m' = m$ и $= 0$ при $m' \neq m$, звёздочка $*$ означает комплексное сопряжение.

Сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ являются одновременными решениями системы двух следующих дифференциальных уравнений:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_{lm}}{\partial \varphi^2} + l(l+1) Y_{lm} = 0,$$

$$\frac{\partial Y_{lm}}{\partial \varphi} = im Y_{lm},$$

где $i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица.

Произвольную функцию $\psi(r, \theta, \varphi)$ при фиксированном r можно разложить по сферическим функциям $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Имеем тогда следующую формулу разложения:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где $R_{lm}(r)$ — коэффициенты разложения, которые являются функциями, зависящими от r .

При $l = 0$, $m = 0$ имеем простейшую сферическую функцию:

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}};$$

при $l = 1$, $m = \pm 1, 0$ имеем три следующие сферические функции:

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

Очевидно для последних функций справедливы простые соотношения:

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r},$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (\cos \varphi \sin \theta \pm i \sin \varphi \sin \theta) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r}.$$

Выше мы подробно рассмотрели s - и p -решения; они соответствуют случаям $l = 0, m = 0$ и $l = 1, m = \pm 1, 0$. d -решения соответствуют случаю $l = 2, m = \pm 2, \pm 1, 0$.

4.6.3. Сферические функции как одновременные собственные функции операторов квадрата орбитального углового момента и его проекции

Переходя к сферическим координатам, связанным с осью Oz исходной декартовой системы координат, легко убедиться, что

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}.$$

Действительно, в частности, имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} &= \frac{\partial x}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial y} = \\ &= -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}. \end{aligned}$$

Следовательно,

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

УПРАЖНЕНИЕ 8. Доказать вышеприведённую формулу для оператора $\hat{L}^2$ в сферических координатах.

Воспользуемся определениями

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

операторов $\hat{L}_x$ и $\hat{L}_y$ и перейдём к сферическим координатам, учитывая, что

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \varphi, & y &= r \sin \theta \sin \varphi, & z &= r \cos \theta, \\ \frac{\partial}{\partial x} &= \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}.\end{aligned}$$

Получим

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left\{ r \sin \theta \sin \varphi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \right. \\ &\quad \left. - r \cos \theta \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} = \\ &= -\frac{\hbar}{i} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left\{ r \cos \theta \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \right. \\ &\quad \left. - r \sin \theta \cos \varphi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} = \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right).\end{aligned}$$

Используя полученные формулы, теперь вычислим сумму операторов квадратов проекций орбитального момента:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 &= \\ &= -\hbar^2 \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \\ &\quad - \hbar^2 \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \\ &= -\hbar^2 \left\{ \sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \varphi} + \right. \\ &\quad \left. + \operatorname{ctg} \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \varphi} - \right. \\ &\quad \left. - \operatorname{ctg}^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \operatorname{ctg}^2 \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \right. \\ &\quad \left. + \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \varphi \sin \varphi}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \varphi} + \right.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \operatorname{ctg} \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta} + \\
& + \operatorname{ctg}^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \operatorname{ctg}^2 \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Big\} = \\
& = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).
\end{aligned}$$

Поэтому, учитывая полученное выше выражение для $\hat{L}_z$, а следовательно, для $\hat{L}_z^2$, получаем, что

$$\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + (\operatorname{ctg}^2 \theta + 1) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right),$$

так что окончательно

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$

Так как операторы $\hat{L}_z$ и $\hat{L}^2$ коммутируют между собой, то можно отыскать одновременные собственные функции этих операторов, т. е. функции, которые являются собственными функциями и оператора $\hat{L}^2$ и оператора $\hat{L}_z$.

Таковыми функциями являются рассмотренные выше сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, так как согласно приведённым уравнениям для функций $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}, \quad \hat{L}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}.$$

Операторы $\hat{L}_z$ и $\hat{L}^2$ коммутируют не только друг с другом, но также и с гамильтонианом атома с центральным полем сил $V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|) = V(r)$, т. е. оператором Гамильтона, который имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r);$$

легко убедиться, что

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

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

Таким образом, для нерелятивистского атома водорода полной системой попарно коммутирующих операторов (которая получается добавлени-

ем к гамильтониану $\hat{H}$ коммутирующих с ним и друг с другом операторов интегралов движения) является система операторов: $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$. Поэтому стационарные состояния атома водорода можно однозначно нумеровать собственными числами указанных операторов, что и делают.

4.6.4. Нахождение одновременных собственных функций системы операторов $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$

Так как операторы $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ коммутируют с гамильтонианом $\hat{H}$, то любую собственную функцию гамильтониана, т.е. стационарного состояния атома водорода, можно искать в следующем виде:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — некоторая сферическая функция и R — искомая функция от r .

Действуя на приведённую функцию $\psi(r, \theta, \varphi)$ оператором $\hat{H}$, получим дифференциальное уравнение:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) Y_{lm} + \right. \\ & \left. + \frac{R}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_{lm}}{\partial^2 \varphi} \right] \right\} - \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R Y_{lm} = E R Y_{lm}; \end{aligned}$$

следовательно,

$$-\frac{\hbar^2}{2m r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) Y_{lm} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} R Y_{lm} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R Y_{lm} = E R Y_{lm}.$$

Сокращая обе части этого уравнения на Y_{lm} , получим следующее дифференциальное уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{2m r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} R_{nl} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R_{nl} = E R_{nl},$$

решения которого называют радиальными волновыми функциями и обозначают $R_{nl}(r)$, причём используют следующее условие нормировки:

$$\int_0^{+\infty} r^2 R_{nl}^2(r) dr = 1.$$

Таким образом, стационарные состояния атома водорода без учёта спина можно однозначно характеризовать следующими квантовыми числами.

Во-первых, это число n , которое называется *главным квантовым числом* и нумерует собственные значения оператора $\hat{H}$. Главное квантовое число n пробегает значения: 1, 2, ...

Во-вторых, это число l , которое называется *орбитальным квантовым числом*. Оно нумерует собственные числа оператора $\hat{L}^2$. При заданном n орбитальное квантовое число пробегает значения

$$l = 0, 1, \dots, n-1.$$

В-третьих, это число m , которое называется *магнитным квантовым числом*. Оно нумерует собственные числа оператора $\hat{L}_z$. При заданном l магнитное квантовое число пробегает значения

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l;$$

всего $2l+1$ значение.

Состояния с $l=0$ называются «s-состояниями», состояния с $l=1$ — «p-состояниями», состояния с $l=2$ называются «d-состояниями».

При $n=1$ имеем $l=0$ и $m=0$. Это основное состояние атома водорода, которое обозначается символом $1s$. При $n=2$ имеем $l=0$ и $l=1$. При $l=0$ имеем $m=0$, а при $l=1$ имеем $m=0, \pm 1$. Это вырожденные по энергии стационарные состояния нерелятивистского атома водорода, который только сейчас мы и рассматриваем. Первые возбуждённые состояния нерелятивистского атома водорода обозначают символами: $2s$; $2p_0$; $2p_1$; $2p, -1$. При $n=3$ имеем состояния: $3s$; $3p_0$; $3p_1$; $3p, -1$; $3d_0$; $3d_1$; $3d, -1$; $3d_2$; $3d, -2$.

Подробное исследование показывает, что выведенное радиальное уравнение Шредингера имеет регулярные при $r=0$ и убывающие при $r \rightarrow \infty$ решения только при энергиях:

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \cdot \frac{1}{n^2}.$$

Причём каждый уровень энергии вырожден, т. е. ему соответствует по нескольку независимых решений. Можно показать, что уровень E_n имеет кратность вырождения n^2 . При $n = 2$ это четырёхкратное вырождение (один уровень $2s$ и три уровня $2p$).

УПРАЖНЕНИЕ 9. Показать, что при $l = 0$ и $l = 1$ радиальное уравнение Шредингера превращается в уравнения для функций f для s - и p -решений стационарного уравнения Шредингера, при этом считать, что $R_{n0} = f$ и $R_{n1} = r f$.

Действительно, при $l = 0$ радиальное уравнение принимает вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{n0}}{dr} \right) - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r} R_{n0} = E R_{n0};$$

это в точности уравнение

$$f'' + \frac{2}{r} f' + \frac{2}{r_0 r} f = \lambda f$$

для функции $f(r) \equiv R_{n0}$, которую мы ввели при рассмотрении s - состояний. Далее, при $l = 1$ уравнение принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{n1}}{dr} \right) + 2 \frac{\hbar^2}{2m r^2} R_{n1} - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r} R_{n1} = E R_{n1};$$

это в точности уравнение

$$f'' + \frac{4}{r} f' + \frac{2}{r_0 r} f = \lambda f$$

для функции $f \equiv R_{n1}/r$, которую мы ввели при рассмотрении p - состояний. При этом

$$r_0 = 4\pi \varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m e^2}, \quad \lambda = -\frac{2mE}{\hbar^2}.$$

4.7. Нахождение одновременных собственных состояний системы операторов $\widehat{H}$, $\widehat{L}^2$, $\widehat{L}_z$, $\widehat{S}_z$

Рассмотрим теперь одновременные собственные функции полной системы операторов $\widehat{H}$, $\widehat{L}^2$, $\widehat{L}_z$, $\widehat{S}_z$ для стационарных состояний атома водорода с учётом наличия спина у электрона.

4.7.1. Собственные значения и собственные функции оператора проекции спина $\widehat{S}_z$

При учёте спина электрона волновая функция электрона $\psi(x, y, z, \sigma_z)$ зависит также и от спиновой координаты электрона σ_z — проекции спина

электрона на ось Oz , которая принимает два значения: $\sigma_z = \pm \hbar/2$. Функцию $\psi(x, y, z, \sigma_z)$ запишем в виде:

$$\psi(x, y, z, \sigma_z) \equiv \begin{pmatrix} \psi(x, y, z, \hbar/2) \\ \psi(x, y, z, -\hbar/2) \end{pmatrix}.$$

Уравнение на отыскание собственных значений и собственных функций оператора S_z имеет следующий вид:

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \mu \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix},$$

где μ — собственное значение оператора S_z и где для сокращения записи мы положили $\psi(x, y, z, \hbar/2) = \psi_1$ и $\psi(x, y, z, -\hbar/2) = \psi_2$.

Таким образом, нам надо решить следующую однородную систему двух линейных алгебраических уравнений:

$$\frac{\hbar}{2} \psi_2 = \mu \psi_1, \quad \frac{\hbar}{2} \psi_1 = \mu \psi_2$$

для определения ψ_1 и ψ_2 .

Нетривиальные решения этой системы уравнений существуют, если её детерминант

$$\begin{vmatrix} -\mu & \hbar/2 \\ \hbar/2 & -\mu \end{vmatrix} = 0$$

равен нулю. Следовательно,

$$\mu^2 - \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 = 0, \quad \mu = \pm \frac{\hbar}{2}.$$

Имеем два собственных значения: $\mu = \hbar/2$ и $\mu = -\hbar/2$. Таким образом, мы нашли два собственных значения и две собственные спиновые волновые функции спинового оператора $\widehat{S}_z$:

$$\mu = \frac{\hbar}{2} \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mu = -\frac{\hbar}{2} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

мы приводим нормированные на единицу собственные функции условием

$$|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 = 1.$$

Скалярное произведение двух спиновых функций определяем произведением

$$(\psi_1^* \psi_2^*) \begin{pmatrix} \psi_1' \\ \psi_2' \end{pmatrix} = \psi_1^* \psi_1' + \psi_2^* \psi_2'.$$

Используя альтернативные обозначения спиновых собственных функций, приходим к следующей формуле для спиновых собственных функций:

$$\psi_{m_s}(x, y, z, \sigma_z) = \psi(x, y, z) \delta_{\sigma_z, \hbar m_s},$$

где $\delta_{\sigma_z, \hbar m_s} = 1$ при $\sigma_z = \hbar m_s$ и $\delta_{\sigma_z, \hbar m_s} = 0$ при $\sigma_z \neq \hbar m_s$. Здесь $m_s = \pm 1/2$ так называемое «квантовое число проекции спинового углового момента».

4.7.2. Нахождение одновременных собственных функций полной системы операторов $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}_z$

Мы нашли собственные функции оператора проекции на ось Oz спинового момента импульса. Одновременные собственные функции операторов $\hat{S}_z$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$ поэтому имеют следующий вид:

$$\psi_{lm_s}(x, y, z, \sigma_z) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \delta_{\sigma_z, \hbar m_s},$$

мы перешли от декартовых к сферическим координатам.

Чтобы найти вид радиальной функции $R(r)$, подействуем на приведённую функцию оператором Гамильтона $\hat{H}$. Тогда для радиальной функции получим в точности такое же радиальное уравнение Шредингера, как для атома водорода без учёта спина электрона:

$$-\frac{\hbar^2}{2m r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} R_{nl} - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} R_{nl} = E R_{nl}.$$

Таким образом, стационарные состояния атома водорода с учётом спина можно однозначно характеризовать следующими квантовыми числами.

Во-первых, *главным квантовым числом* n , пробегающим значения 1, 2, ...

Во-вторых, *орбитальным квантовым числом* l , которое при заданном n пробегает значения

$$l = 0, 1, \dots, n-1.$$

В-третьих, *магнитным квантовым числом* m , которое при заданном l пробегает значения

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l;$$

всего $2l+1$ значение.

В-четвёртых, *спиновым квантовым числом* m_s , которое принимает два значения $m_s = \pm 1$.

С учётом спина кратность вырождения уровня E_n становится равной $2n^2$.

Предметный указатель

- анион 83, 84
анод 84
атом возбуждённое состояние 41
— основное состояние 41
атомная оболочка замкнутая 78
— подоболочка 79
атомные оболочки заполненные 80
атомный вес 81
- барометрическая формула 85
боровские круговые орбиты 57
боровский радиус 45, 51, 94
броуновское движение 80, 82, 85
- гамильтониан 96
- закон Авогадро 82
закон кратных отношений 81
законы Кеплера 66
- интенсивность пучка 28
ион 83, 84
- катион 83, 84
катод 84
квантовая механика 42
квантовое число главное 56
— радиальное 53
— угловое 53
квантовые орбиты 42, 46
— числа 62, 107
— плоскостные 63
— пространственные 63
- межэлектронное взаимодействие 77
многоэлектронные атомы 88
многоэлектронный атом 76, 77
моль 81
- нобелевская премия 48, 76
- обобщённые импульсы 61
обобщённый импульс 63
одноэлектронные состояния 76, 77, 79
оператор Лапласа 119
— орбитального момента 109
— спинового момента 111
— физической величины 97
— эрмитов 99, 107
операторы полная система 114
основное состояние 77
- падение на ядро 41
перигелий 52
постоянная Ридберга 47
постулаты Бора 42
приведённая масса 66
пространственное квантование 65
- секториальная скорость 69
серия Бальмера 47
— Лаймана 47
— Пащенко 47
— линий 48
собственные значения 96, 101
собственные функции 96, 101

- спектральная формула 47
спин 73
сферические координаты 114
сферические функции 119
теория флуктуаций 87
условия квантования 42, 61
флогистон 82
число Авогадро 82
- эксцентриситет 56
электрод 84
электролиз 84
электролиза законы Фарадея 84
электролит 84
эллипс параметр 50, 70
— эксцентриситет 50, 70
эффект Зеемана 17
— — аномальный 22
— — нормальный 22
эффективное сечение рассеяния
дифференциальное 28

Именной указатель

Авогадро, 82

Бальмер, 47

Беккерель, 26

Бор, 42–44, 48

Броун, 85

Вебер, 17

Гаудсмит, 73

Гаусс, 17

Гейгер, 27

Гейзенберг, 89

Дальтон, 81

Де Бройль, 44

Дирак, 73

Зеeman, 17

Зоммерфельд, 48, 54, 61, 76

Кеплер, 65

Кюри Пьер, 26

Кюри Склодовская Мария, 26

Лавуазье, 81

Лармор, 19

Лоренц, 16, 17

Марсден, 27

Милликен, 84

Оствальд, 86

Паули, 76

Перрен, 80, 85

Резерфорд, 25, 27, 43

Сведберг, 80, 85, 87

Томас, 73

Томсон, 9, 17, 25, 42

Уленбек, 73

Фарадей, 84

Френкель, 73

Шредингер, 89

Эйнштейн, 86, 87

Интересующие Вас книги нашего издательства можно заказать почтой или электронной почтой:

subscribe@rcd.ru

Внимание: дешевле и быстрее всего книги можно приобрести через наш Интернет-магазин:

http://shop.rcd.ru

Книги также можно приобрести:

1. Москва, ИМАШ, ул. Бардина, д. 4, корп. 3, к. 414, тел. 135–54–37
2. МГУ им. Ломоносова (ГЗ, 1 этаж)
3. Магазины:

Москва: «Дом научно-технической книги» (Ленинский пр., 40)

«Московский дом книги» (ул. Новый Арбат, 8)

«Библиоглобус» (м. «Лубянка», ул. Мясницкая, 6)

Книжный магазин «ФИЗМАТКНИГА» (г. Долгопрудный,
Новый корпус МФТИ, 1 этаж, тел. 409–93–28)

С.-Пб.: «С.-Пб. дом книги» (Невский пр., 28)

***Толмачёв Владимир Вениаминович
Скрипник Федор Васильевич***

КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ АТОМА ВОДОРОДА

*Дизайнер М. Баженова
Технический редактор А. В. Ширококов
Компьютерная верстка Д. В. Панкратов
Корректор Г. Г. Тетерина*

Подписано в печать 31.01.2008. Формат 60 × 84¹/₁₆.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,67. Уч. изд. л. 7,34.

Гарнитура Таймс. Бумага офсетная №1. Заказ №2.

Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика»
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1.

http://shop.rcd.ru E-mail: mail@rcd.ru Тел./факс: (+73412) 500–295

ISBN 978-5-93972-642-9



9 785939 726429