

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

**А. Я. Борщевский**

# **СТРОЕНИЕ АТОМНЫХ ЧАСТИЦ**

Водородоподобные атомы

Учебное пособие

Москва 2010

УДК 54(075.8)

**Борщевский А. Я.**

**Строение атомных частиц. Водородоподобные атомы – Москва, 2010, 86 с.**

**Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ.**

Пособие предназначено для студентов физических и химических факультетов университетов.

Любые объяснения химических явлений неизбежно должны основываться на представлениях о структуре атома, несмотря на то, что строгое их использование, по крайней мере, на сегодняшний день невозможно. Поскольку химические свойства атомов связаны в основном с электронными оболочками, то изучение химии следует начать с изложения сведений, касающихся электронной структуры атомных частиц, под которыми понимаются атомы и одноатомные ионы.

В первой части пособия по данной теме рассмотрены водородоподобные частицы в качестве необходимой основы для изучения многоэлектронных атомов, а затем строения молекул. Основной объем брошюры занимает изложение важнейших идей квантовой механики и их использование для описания квантового движения электрона в поле ядра. Без этого уровень материала не может быть выше школьного, что, по мнению автора, неприемлемо для студентов физического и химического факультетов МГУ. Автор старался делать упор на физическую сущность базовых положений квантовой механики, а не на математическую сторону вопросов, и всячески подчеркивать пункты, особенно важные для теоретической химии. В то же время ставилась задача не огрублять изложения, во всяком случае, избегать явной вульгаризации. В связи с этим в тексте имеются многочисленные отступления и сноски. Хочется надеяться, что это поможет вдумчивым и мотивированным к обучению студентам успешнее и глубже осваивать материал, стимулировать интерес и обращение к другим источникам.

© Химический факультет МГУ, 2010.

## Оглавление

1. Основные характеристики частиц, важные для химии.....	4
1.1. Размер индивидуальных атомов и ионов .....	4
1.2. Энергия ионизации и сродство к электрону.....	7
2. Водородоподобные атомы в теории Бора .....	10
3. Базовые представления квантовой механики .....	16
3.1. Принцип неопределенности и константа Планка .....	19
3.2. Квантовые состояния и принцип суперпозиции.....	21
3.3. Операторы физических величин .....	27
3.4. Волновое уравнение .....	33
3.5. Стационарные состояния.....	35
3.6. Уравнение Шредингера для стационарных состояний.....	37
3.7. Спин и неразличимость частиц. Принцип Паули.....	39
4. Водородоподобные атомы в квантовой механике.....	46
4.1. Угловая зависимость волновой функции электрона.....	47
4.2. Радиальная зависимость волновой функции электрона.....	58
4.3. Карты электронной плотности .....	76
4.4. Водородоподобная частица с учетом спина электрона.....	79
4.5. Стационарные состояния атома водорода с несимметричным распределением электронной плотности .....	82

# 1. Основные характеристики частиц, важные для химии

К атомным частицам относятся собственно атомы и их ионы. Если величина положительного заряда, приобретаемого частицей (катионом) в результате удаления одного или нескольких электронов, ограничивается зарядом ядра  $eZ$  ( $e$  – элементарный заряд,  $Z$  – порядковый номер элемента), то кратность заряда аниона принципиально ничем не ограничена. Однако в действительности *свободные* атомы практически не способны приобрести более одного дополнительного электрона, выделяя при этом энергию, поэтому такие многозарядные *анионы* неустойчивы, т. е. имеют конечное время жизни. Это соответствует случаю, когда добавление очередного электрона должно было бы привести к увеличению энергии иона. Ниже под атомной частицей будем подразумевать любую систему, состоящую из одного ядра и определенного числа электронов.

Если в поле ядра движется единственный электрон, то такие частицы называют *водородоподобными*. К ним относится атом водорода H, катионы  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  и т. п. В дальнейшем мы будем называть для краткости любую такую частицу *водородоподобным атомом*. Кроме того, такие сильно возбужденные состояния многоэлектронных атомов<sup>1</sup>, когда один из *внешних* электронов имеет большие квантовые числа (см. раздел 3) во многом напоминают по свойствам водородные. В этих случаях возбужденный электрон в основном находится на больших расстояниях от ядра и его движение приближенно можно рассматривать как движение в кулоновском поле *атомного остатка*, т. е. ядра и остальных электронов. В особенности это относится к атомам щелочных металлов, в которых сильно возбужден единственный электрон, первоначально находившийся в валентной оболочке. При этом оставшиеся электроны образуют замкнутую сферически симметричную оболочку, так что поле атомного остатка с зарядом  $+1$  на больших расстояниях от ядра близко к кулоновскому полю атома водорода.

## 1.1. Размер индивидуальных атомов и ионов

Важнейшей характеристикой атома, влияющей на его химическое поведение, является размер. Не следует думать, что атомы непременно имеют шарообразную форму, поскольку электронная плотность (и плотность вероятности) в общем случае распределена вокруг ядра от-

---

<sup>1</sup> Эти состояния называют еще *ридберговскими*.

нюдь не сферически симметрично. Последнее имеет место только для тех состояний атома, в которых его полный орбитальный момент импульса ( $L$ ) равен нулю, в частности, при замкнутых (полностью заполненных) электронных оболочках, как в атомах благородных газов. Тем не менее, говорят о *радиусе* атома как о величине, определяющей его характерный линейный размер. Для свободных частиц это понятие не имеет точного смысла еще и по той причине, что электронная плотность отлична от нуля на сколь угодно больших расстояниях  $r$  от ядра. Однако в *связанном* (т. е. устойчивом к распаду) состоянии атома (подробнее см. раздел 3.5) она очень быстро (экспоненциально) падает с увеличением  $r$ , и разумным определением размера атома следует считать линейный размер объема, в котором в основном сосредоточена электронная плотность.

Если бы движение электронов описывалось классической механикой, то они могли бы двигаться по орбитам сколь угодно малого размера (но с огромной средней скоростью)<sup>2</sup>. Квантовые законы в корне меняют дело. Благодаря соотношению неопределенности ограничение объема, в котором может двигаться частица, неизбежно влечет за собой увеличение ее средней кинетической энергии, что, в свою очередь, ограничивает снизу полную энергию частицы. Другими словами, существует уровень с минимальной энергией (основной уровень). При этом частица не может сосредоточиться в сколь угодно малом объеме пространства, или, как говорят, не может упасть на силовой центр.<sup>3</sup> В результате получается, что атом имеет конечный размер.

---

<sup>2</sup> В атоме водорода такое движение соответствует нулевому моменту импульса электрона ( $l = 0$ ), что является классическим аналогом квантового  $s$ -состояния со сферически-симметричной волновой функцией. При этом траектория представляет собой отрезок прямой, начинающийся в силовом центре (в центре ядра). Чем меньше длина отрезка  $d$ , тем более отрицательной становится полная энергия  $\epsilon$  электрона. При  $d \rightarrow 0$   $\epsilon \rightarrow -\infty$  и  $\epsilon_{\text{кин}} = -\epsilon \rightarrow \infty$  (см. задачу Кеплера в механике, например в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица «Механика», §15).

<sup>3</sup> Падение будет иметь место в том случае, когда потенциальная энергия частицы зависит от  $r$  по закону  $1/r^n$ , где  $n > 2$ . Однако учитывая отсутствие физических полей с таким свойством и ответа на вопрос, можно ли частицу, являющуюся центром притяжения, считать математической точкой, указанное явление вряд ли отвечает реальной физической ситуации.

Рассмотрим атом водорода, в котором единственный электрон движется в чисто кулоновском поле ядра. Пусть электрон локализован в окрестности силового центра в пределах некоторого радиуса  $a_0$ . Тогда данный размер соответствует максимальной неопределенности в его положении. Согласно соотношению  $\Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar$  неопределенность в величине импульса имеет порядок  $\hbar/a_0$ . Можно считать это значение оценкой для абсолютной величины импульса  $p$ . Тогда средняя кинетическая энергия электрона  $p^2/2m_e \sim \hbar^2/2m_e a_0^2$ . При этом среднее значение потенциальной энергии  $\sim -e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$ . Для средней полной энергии (суммы кинетической и потенциальной) имеем, следовательно (пользуемся системой единиц СИ)

$$\bar{E} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}. \quad (1.1)$$

Из вида данного выражения ясно, что средняя энергия не может иметь бесконечно больших отрицательных величин, так что падение частицы на центр не происходит. Поэтому энергетический спектр атома водорода начинается с некоторого конечного отрицательного уровня. Из условия минимума выражения (1.1) найдем  $a_0$  и соответствующую ему минимальную энергию:

$$\frac{d\bar{E}}{da_0} = -\frac{\hbar^2}{m_e a_0^3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = 0 \rightarrow a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (1.2)$$

Подставляя  $a_0$  в (1.1), находим

$$E_{\min} = \frac{1}{16\pi^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} - \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \right) = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -13.6 \text{ эВ}. \quad (1.3)$$

Размер  $a_0$  является не чем иным, как *первым радиусом Бора*, а  $E_{\min}$  — энергией основного состояния атома. Замечательно, что столь простые оценки дают точные значения этих величин, получаемых путем решения квантово-механической задачи для электрона в поле ядра. Боровский радиус представляет собой расстояние от ядра, на котором с наибольшей вероятностью можно обнаружить электрон. Его используют в качестве атомной единицы длины. Заметим, что именно при  $r = a_0$  средние значения кинетической энергии электрона ( $\bar{T}$ ) и его потенциальной энергии ( $\bar{U}$ ) удовлетворяют *теореме вириала*

$$\bar{T} = -\frac{1}{2}\bar{U} \rightarrow E = \bar{T} + \bar{U} = -\bar{T} = \frac{1}{2}\bar{U}, \quad (1.4)$$

доказываемой в классической механике для любой системы частиц, взаимодействующих по закону «обратных квадратов» (сила взаимодействия  $\sim 1/r^2$ ). Поэтому выражения (1.2) и (1.3) можно было бы вывести, используя данную теорему.

Подчеркнем, что говоря о размерах (радиусах) атомов и атомных ионов, химики подразумевают величины, вытекающие из их поведения в составе соединений или конденсированном состоянии простых веществ атомного строения. Речь идет о минимальных расстояниях, на которые способны сблизиться ядра атомов в молекулах, ионных или атомных кристаллах, жидкостях. Например, данные о равновесном междядерном расстоянии в молекуле  $O_2$  являются основой для понятия о радиусе атома кислорода в данной молекуле. Именно, половину указанного расстояния называют *ковалентным радиусом* атома О. Атомы Ag не вступают в ковалентную связь, но в твердом аргоне располагаются на некотором, достаточно определенном взаимном расстоянии, разделив которое на 2, получим *радиус Ван-дер-Ваальса* данного атома. Конечно, приведенные в примерах характеристики прямым образом связаны с размером электронной оболочки свободных атомов. Но ясно также, что электронная плотность в изолированном атоме О отличается от таковой в молекуле  $O_2$ , главным образом из-за существенного перераспределения электронов внешних (валентных) оболочек, принимающих участие в ковалентной связи.

Всегда следует помнить, что, скажем, размер иона натрия  $Na^+$  в вакууме, в кристалле NaCl или в водном растворе этой соли – разные величины, и определяются они разными методами. В последнем случае радиус  $Na^+$  можно установить, измеряя электропроводность раствора, которая связана со способностью иона перемещаться под действием электрического поля. Скорость установившегося движения ионов в растворе зависит от их радиусов. Сопоставление данных о размерах частиц в разных соединениях и средах дает информацию о природе их связей с окружающими частицами.

## 1.2. Энергия ионизации и сродство к электрону

Фундаментальной характеристикой свободных атомов, в значительной степени определяющей их химические свойства, является спо-

способность отдавать и присоединять электроны. Количественным выражением этой характеристики может служить *энергия ионизации*  $I$  (устаревшее название *потенциал ионизации*) и *сродство к электрону*  $A$ . В англоязычной литературе используются обозначения  $IE$ , *ionization energy*, и  $EA$ , *electron affinity*, соответственно. Укажем, что данные понятия применимы не только к атомам, но и к молекулам. Об энергиях последовательного отрыва от нейтральной химической частицы  $X$  одного, двух или более электронов говорят как о *первой* ( $I_1$ ), *второй* ( $I_2$ ) и т. д. энергиях ионизации. Запишем процесс, символизирующий однократную ионизацию:



Энергия данного процесса по определению равна  $I_1$ , если частицы  $X$  и  $X^+$  находятся в своих основных состояниях и покоятся. Образовавшийся свободный электрон должен находиться на бесконечном расстоянии от иона  $X^+$  и также пребывать в состоянии покоя. Аналогично первое сродство к электрону  $A_1$  частицы  $X$  соответствует энергии процесса



взятой с противоположным знаком и при соблюдении тех же условий. Очевидно, что энергия ионизации  $X$  является одновременно сродством к электрону иона  $X^+$ . Отрицательное значение сродства к электрону означает, что образование аниона требует *затраты* энергии, поэтому энергия аниона оказывается выше суммы энергий двух разделенных частиц. В результате энергетический уровень  $X^-$  принадлежит сплошному спектру и значит, соответствует несвязанному состоянию, т. е. анион неустойчив к распаду на  $X$  и электрон.

Для химической активности атомов имеют значения только несколько первых энергий ионизации. Величины  $I_1$  в основном лежат в диапазоне 4 – 10 эВ и сопоставимы с энергиями химических связей. Исключения составляют атом водорода (13.6 эВ) и атомы благородных газов с полностью заполненными электронными оболочками. Так,  $I_1(\text{He}) = 24.6$ ,  $I_1(\text{Ne}) = 21.6$ ,  $I_1(\text{Ar}) = 15.8$  эВ. Уже вторые энергии ионизации значительно выше, например  $I_2(\text{He}) = 54.5$ ,  $I_2(\text{C}) = 24.4$ ,  $I_2(\text{Al}) = 18.8$  эВ. Приведем для сопоставления четвертую энергию ионизации атома бора (имеющего 5 электронов):  $I_4(\text{B}) = 259.4$  эВ. Столь высокая энергия связи внутренних электронов с остальной частью атома исключает их участие в химических процессах. Самые низкие первые



энергии ионизации присущи щелочным металлам, являющимся типичными восстановителями ( $\text{Na} - 5.14$ ,  $\text{K} - 4.34$  эВ). Зато вторые энергии ионизации щелочных металлов довольно заметно выделяются на фоне значений  $I_2$  для других элементов. Это обусловлено тем, что при однократной ионизации катион приобретает замкнутую электронную оболочку благородного газа. Так,  $I_2(\text{Na}) = 47.3$  эВ.

Сродство к электрону всех атомов лежит ниже диапазона энергий ионизации. Даже у атома  $\text{Cl}$ , имеющего самое высокое сродство ( $3.62$  эВ), оно меньше самой низкой энергии ионизации атома  $\text{Cs}$  ( $3.89$  эВ). Полезно сравнить между собой величины  $I_1$  и  $A_1$  для представителей наиболее и наименее электроотрицательных элементов:

	Na	F
$I_1$ , эВ	5.14	17.42
$A_1$ , эВ	0.55	3.40

Обратим внимание, что согласно этим данным свободный ион  $\text{Na}^+$  (как и анионы других щелочных металлов) является вполне устойчивой частицей, в то время как в составе химических соединений и в растворах натрия фигурирует в виде аниона, т. е. в качестве атома, оттягивающего на себя электронную плотность, лишь в исключительных случаях. Эти необычные соединения с отрицательной степенью окисления щелочного металла можно получить в отсутствие воды и воздуха. Они представляют собой, например, комплексы с *криптандами* в качестве лигандов, причем ионы  $\text{Na}^+$  расположены в пустотах кристалла, имеющих достаточно большой размер.

Ранее уже говорилось о неустойчивости многократно заряженных анионов. Но для некоторых атомов даже первое сродство к электрону отрицательно. Это относится к благородным газам и некоторым щелочноземельным металлам. Так,  $A_1(\text{Ar}) = -1$  эВ,  $A_1(\text{Mg}) = -0.22$  эВ. Общим свойством для данных атомов является замкнутая электронная оболочка. По некоторым данным отрицательным сродством обладает атом  $\text{N}$  ( $-0.07$  эВ), у которого оболочка не замкнута.

Следует отметить, что размеры атомов и их энергетические характеристики отнюдь не являются независимыми. Напротив, они прямым образом связаны между собой. Большой радиус атома означает, что внешние электроны движутся в основном на больших расстояниях от ядра, поэтому характеризуются низкой энергией связи.

## 2. Водородоподобные атомы в теории Бора

До формирования квантовой механики как логически замкнутой физической науки руководствовались «полуклассическими» представлениями о явлениях микромира, выдвинутыми Н. Бором в 1913 г. Эта теория была призвана сгладить непримиримые противоречия классической механики и электродинамики с фактом стационарного существования атомов. Удивительно, что, несмотря на эклектический (сочетающий элементы классической и квантовой теории) характер основополагающих утверждений, Бору удалось блестяще объяснить спектральные линии водорода и водородоподобных ионов. Первоначально он рассматривал движение электрона по очень высоким орбитам в рамках модели атома Резерфорда и исходил из установленной в эксперименте связи между энергетическими уровнями и спектральными частотами. Расчет был в том, что при движении по большим орбитам, когда электрон почти оторван от ядра, классическая механика должна быть применима, по крайней мере, в качестве хорошего приближения. Для согласования с дискретным характером энергии электрона Бор, ограничившись круговыми орбитами, выдвинул следующие постулаты:

1. Только орбиты определенного радиуса и, следовательно, с определенной полной энергией электрона  $\epsilon$ , являются разрешенными, т. е. реализуемыми в действительности. Двигаясь по этим стационарным орбитам, которые можно пронумеровать натуральными числами  $n$ , электрон не излучает электромагнитных волн. Числа  $n$  предполагаются большими.

2. При переходе с одной орбиты на другую атом поглощает или испускает электромагнитное излучение. Энергия перехода равна кванту излучения  $\hbar\omega_n$ , введенному ранее Эйнштейном. Частота  $\omega_n$  соответствует циклической частоте обращения электрона по стабильной орбите  $n$ , т. е. той основной частоте, с которой должен был бы излучать классический электрон, двигаясь по данной орбите. Таким образом,  $\epsilon_n - \epsilon_{n-1} = \hbar\omega_n$ . Для больших чисел  $n$  расстояния между дискретными уровнями энергии малы.

При движении электрона по окружности роль центростремительной силы играет кулоновское притяжение к ядру, поэтому для водородоподобной частицы с зарядом ядра  $eZ$  пишем, пользуясь системой единиц СГСЭ:

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \rightarrow \frac{m_e v^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r}. \quad (2.1)$$

С учетом (2.1) полная энергия электрона равна

$$\varepsilon = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{m_e v^2}{2} = -\frac{Ze^2}{2r}. \quad (2.2)$$

Из данных равенств для орбиты с номером  $n$  находим<sup>4</sup>

$$v_n = \sqrt{-\frac{2\varepsilon_n}{m_e}}, \quad r_n = -\frac{e^2 Z}{2\varepsilon_n}. \quad (2.3)$$

Угловая частота обращения по окружности связана с радиусом и скоростью соотношением  $v = \omega r$ , поэтому

$$\hbar\omega_n = \hbar \frac{v_n}{r_n} = \frac{\hbar(-2\varepsilon_n)^{3/2}}{m_e^{1/2} e^2 Z}. \quad (2.4)$$

Для больших значений  $n$ , т.е. для больших орбит, разность  $\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}$  можно приближенно представить в виде производной  $d\varepsilon/dn$  и, таким образом, с помощью равенства (2.4) получаем дифференциальное уравнение

$$\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1} \approx d\varepsilon_n = \hbar\omega_n dn = \frac{\hbar}{m_e^{1/2} e^2 Z} (-2\varepsilon_n)^{3/2} dn \rightarrow \frac{d(-2\varepsilon_n)}{(-2\varepsilon_n)^{3/2}} = -\frac{2\hbar}{m_e^{1/2} e^2 Z} dn \quad (2.5)$$

Результат интегрирования есть

$$\varepsilon_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{2\hbar^2 (n - \sigma)^2}. \quad (2.6)$$

При  $n \rightarrow \infty$  энергия  $\varepsilon_n \rightarrow 0$ , как и должно быть для орбиты бесконечного радиуса (почти свободный и почти покоящийся электрон). Подстановка численных значений фундаментальных констант дает

---

<sup>4</sup> Напомним, что при выборе начала отсчета потенциальной энергии на бесконечном расстоянии от ядра полная энергия электрона отрицательна, что видно из формулы (2.2).

$$\varepsilon_n = -\frac{13.6}{(n-\sigma)^2} Z^2 \text{ эВ}. \quad (2.7)$$

Остается неопределенной константа интегрирования  $\sigma$ . Если положить ее равной нулю, то формула (2.7) прекрасно описывает набор спектральных термов атома водорода и водородоподобных ионов, выражаемых единой эмпирической формулой

$$\omega_n = -\frac{1.10 \cdot 10^5}{n^2} Z^2 \text{ см}^{-1}. \quad (2.8)$$

Подбирая отличные от нуля значения  $\sigma$ , можно получить для большинства атомов последовательность возбужденных уровней, определяемую по экспериментально найденным частотам поглощения формулой

$$\omega_n = \omega_i - \frac{\Omega}{(n-\sigma)^2} \text{ см}^{-1}. \quad (2.9)$$

Здесь  $\omega_i$ ,  $\Omega$  и  $\sigma$  – постоянные,  $n$  – порядковый номер линии в данной спектральной серии. Для атома водорода  $\omega_i = \Omega$ ,  $\sigma = 0$ . Константа  $\Omega$  имеет одно и то же значение для всех спектральных серий нейтральных атомов. Величина

$$R = \frac{\Omega}{2\pi c} = 1.10 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}, \quad (2.10)$$

где  $c$  – скорость света, называется *постоянной Ридберга* ( $R_y$ ). Сравнение результата теории Бора (2.6) с экспериментальными данными можно проводить со столь высокой точностью, что следует учитывать конечную массу ядра. Для этого надо заменить массу  $m_e$  в формуле (2.6) на приведенную массу. Без данной поправки точное значение  $R_y$  равно

$$R = \frac{m_e e^4}{4\pi \hbar^2 c} = 109737.31 \text{ см}^{-1} \approx 13.6 \text{ эВ}. \quad (2.11)$$

Полагая в формуле (2.6)  $\sigma = 0$ ,  $Z = 1$  и подставляя  $\varepsilon_n$  в (2.3), можно получить радиусы боровских орбит для атома водорода:

$$r_n = \frac{\hbar^2}{m e^2} n^2 = a_0 n^2. \quad (2.12)$$

Первые наиболее низкие из этих орбит показаны на рис. 2.1.

Переход электрона с одной орбиты на другую сопряжен с поглощением или излучением светового кванта (фотона). Набор возможных переходов описывает линейчатый спектр<sup>5</sup> атомарного водорода. Число  $n$  в теории Бора соответствует

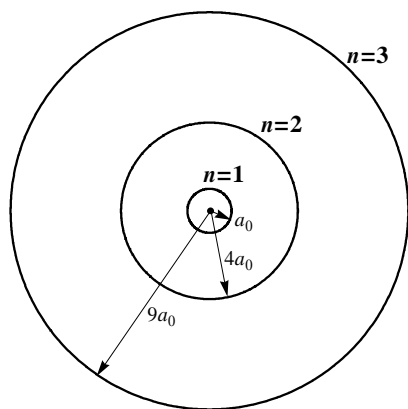


Рис. 2.1. Первые боровские орбиты.

главному квантовому числу в квантовой механике электрона в кулоновском поле. Точное решение данной задачи, как и в полуклассической теории Бора, показывает, что энергия электрона зависит только от  $n$ . Вообще говоря, для квантовых чисел существуют *правила отбора*, запрещающие некоторые переходы. Но для главного квантового числа разрешены переходы с любым изменением  $n$ .

Основные наблюдаемые спектральные линии водородоподобных атомов имеют характер *серий*. Каждая серия эмиссионного спектра возникает при переходах электрона на орбиту с номером  $n$  с более высоких орбит. Поскольку таких орбит бесконечное множество и расстояние по энергии между соседними орбитами убывает ( $\sim 1/n^2$ ), то также быстро убывают разности частот двух последовательных линий в серии и, в конце концов, становится невозможным отделить одну линию от другой. При  $n \rightarrow \infty$  серия сходится к пределу – *границе серии*  $\omega_i$  (см. формулу (2.9)). За предельной частотой  $\omega_i$  лежит *непрерывный спектр* частот, соответствующий отрыву электрона от атома, т.е. ионизации. Еще задолго до теории Бора было установлено эмпирическое правило, согласно которому каждая из частот спектральных серий является разностью двух величин, зависящих от целого числа:

<sup>5</sup> Название *линейчатый* происходит от того, что спектр излучения атомов состоит из отдельных, резко выраженных линий. Каждый химический элемент имеет вполне определенный линейчатый спектр, по которому можно устанавливать присутствие элементов в образцах вещества. В отличие от атомов, спектры излучения молекул представляет собой набор широких размытых полос, не имеющих резких границ, в связи с чем их называют *полосатыми*.

$$\omega_{nk} = \tau(k) - \tau(n) = R \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = k + 1, k + 2, \dots \quad (2.13)$$

Величины  $\tau(n)$  называются *спектральными термами*. Серия линий получается из формулы (2.13), если одно из целых чисел ( $k$ ) фиксировано, а другое пробегает все значения, *большие* числа  $k$ . Все излучаемые частоты могут быть представлены как комбинации спектральных термов

вида (2.13), что составляет содержание *комбинационного принципа Ритца*. Первой была открыта серия в видимой части спектра атомарного водорода (*серия Бальмера*, 1885), соответствующая числу  $k = 2$ . Позже Лайман обнаружит серию линий в ультрафиолетовой области (*серия Лаймана*, 1906,  $k = 1$ ), а Пашен – в инфракрасной области (*серия Пашена*, 1908,  $k = 3$ ).

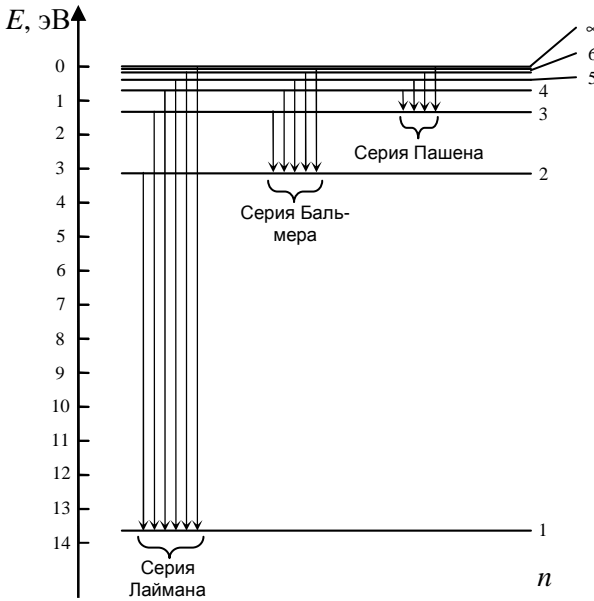


Рис. 2.2.

Впоследствии в далекой инфракрасной части спектра были открыты также другие серии: *серия Брэкета* ( $k = 4$ ) и *серия Пфунда* ( $k = 5$ ). На рис. 2.2 показаны переходы, отвечающие главным спектральным сериям атома водорода.

Таким образом, теория Бора имела огромный успех в объяснении высоковозбужденных уровней атомов. Однако наибольшее влияние на развитие квантовой теории связано с ее эвристической экстраполяцией к низким значениям  $n$ . Постулат, выдвинутый Бором, и называемый *правилом квантования*, требует, чтобы импульс электрона, проинтегрированный по всей круговой орбите, был целым кратным постоянной Планка:

$$\oint p dx = m_e v \cdot 2\pi r = nh \quad \rightarrow \quad m_e v r = n\hbar \quad \rightarrow \quad L = n\hbar. \quad (2.14)$$

Другими словами, стационарными являются лишь те орбиты, при движении по которым момент импульса  $L$  равен целому числу постоянных Планка  $\hbar$ . Применяя соотношение (2.14), легко получить значения радиусов орбит в водородоподобных частицах и соответствующие им энергии электрона для любых значений  $n$ . В самом деле, из правила квантования следует, что

$$m_e^2 v^2 r^2 = n^2 \hbar^2 \quad \rightarrow \quad v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e^2 r^2}. \quad (2.15)$$

Подставляя квадрат скорости в формулы (2.2), находим сначала

$$\frac{n^2 \hbar^2}{m_e^2 r^2} = \frac{e^2 Z}{m_e r} \quad \rightarrow \quad r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e e^2 Z}. \quad (2.16)$$

Затем, используя полученное значение радиуса, приходим к формуле для энергии:

$$\frac{n^2 \hbar^2}{m_e^2 r^2} = \frac{e^2 Z}{m_e r} \quad \rightarrow \quad \varepsilon_n = -\frac{e^2 Z}{2r_n} = -\frac{e^2 Z}{2} \frac{m_e e^2 Z}{n^2 \hbar^2} = -\frac{m_e e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}. \quad (2.17)$$

Этот результат совпадает с (2.6), если положить  $\sigma = 0$ . В частности, для основного состояния ( $n = 1$ ) атома водорода получаем значение, совпадающее с (1.3):

$$\varepsilon_1 = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}. \quad (2.18)$$

Правило квантования (2.14) имеет наглядную интерпретацию с точки зрения гипотезы де Бройля о волновых свойствах частиц, также внесшей свой вклад в становление квантовой механики. Согласно гипотезе с каждой *свободно* движущейся частицей, имеющий импульс  $p$ , ассоциируется плоская волна, длина которой равна

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (2.19)$$

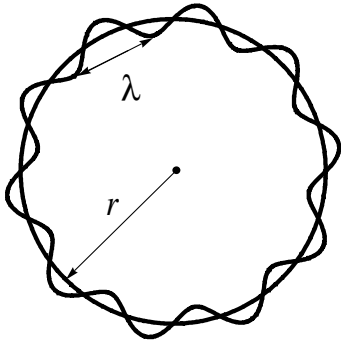


Рис. 2.3.

Движение электрона в атоме не является свободным, но можно полагать, что для больших орбит оно будет «почти свободным». Разрешенными, а значит стационарными, круговыми орбитами являются те, на длине окружности которых укладывается целое число длин волн де Бройля (рис. 2.3):

$$2\pi r = n\lambda \rightarrow 2\pi r = n \frac{h}{p} \rightarrow p \cdot r = n\hbar \quad (2.20)$$

Последнее равенство совпадает с (2.14).

В последовательной квантово-механической теории правило квантования выводится для *квазиклассического случая*, когда размер области пространства, в котором движется частица, много больше длины волны де Бройля. Тогда движение с достаточной точностью можно рассматривать как движение по классической траектории. Квазиклассическое приближение хорошо работает только при больших квантовых числах. Самое поразительное, что правильные значения размеров орбит получаются из постулата (2.14) при малых числах  $n$ , когда движение электрона нельзя рассматривать как квазиклассическое.

### 3. Базовые представления квантовой механики

Классическая механика оказалась непригодной для описания частиц атомного размера. Достаточно указать на установленный наблюдениями факт – отсутствие у электрона определенной траектории движения, а значит и скорости. Непримируемые противоречия с опытными данными, ярко проявившиеся на рубеже 19 и 20 веков, привели к перевороту в представлениях о фундаментальных свойствах нашего Мира и в ко-



нечном итоге к созданию новой теории – *квантовой механики* и вообще квантовой физики. В числе этих противоречий фигурирует и сам факт существования атомов как устойчивых образований. Постепенно в ходе мучительных теоретических изысканий и сопоставления с экспериментальными данными произошло переосмысление понятия *физическая величина*. Долгое время молчаливо подразумевалось, что физические величины, точнее их численные значения, существуют у материальных тел независимо от наблюдения. Выяснилось, что допустимость называть этим именем ту или иную количественную характеристику физического объекта, неразрывно связана с возможностью ее измерения. Речь идет об указании способа, которым данная величина *в принципе* может быть измерена. При этом не обязательно, чтобы этот способ в текущий момент допускал реализацию с технической точки зрения. Достаточно предложить воображаемый недвусмысленный эксперимент, отвечающий на поставленный вопрос. Так возникло понятие *наблюдаемой* величины.

Под физическими величинами следует, прежде всего, понимать *динамические переменные*, описывающие в классической механике *состояние движения* системы.<sup>6</sup> В простейшем случае это могут быть декартовы координаты  $x_i$  и компоненты импульсов  $p_i$  ( $i = 1, 2, \dots, s$ , где  $s$  – число степеней свободы) частиц, составляющих динамическую систему. В общем случае применяются обобщенные координаты  $q$  и обобщенные импульсы  $p$ , общее число которых по-прежнему равно  $2s$ .

В отличие от классической механики, квантовая механика уже в своей основе содержит вероятностную составляющую. Это находится в прямой связи с тем, что для квантового объекта физические величины (координата, импульс, момент импульса, энергия и др.), в общем случае не имеют определенных значений. Можно лишь с некоторой вероятностью обнаружить у механической системы то или иное значение величины  $f$ . Более того, утверждение, что квантовый объект сам по себе обладает какими-то динамическими характеристиками, лишено смысла. Они возникают только в результате *измерения*, под которым следует понимать взаимодействие квантовой системы с некоторым телом, поведение которого *с достаточной точностью* подчиняется классической механике. Об этом теле говорят как о *приборе*. При измерении

---

<sup>6</sup> Такие параметры физического объекта, как масса или заряд, к динамическим переменным не относятся.

всегда фигурирует составная система, включающая в себя квантовый объект и прибор. Процесс измерения состоит в том, что эти части приходят во взаимодействие друг с другом, в результате которого прибор и квантовая система переходят из одного состояния в другое. «Классичность» прибора позволяет утверждать, что в каждый данный момент времени он находится в достоверно известном состоянии с вполне определенными значениями физических величин, т. е. лишен элементов случайного. По отношению же к квантовому объекту это утверждение заведомо несправедливо. Именно по изменению физических величин прибора только и можно судить, какое из возможных значений  $f$  было обнаружено у квантовой системы. Не следует думать, что прибор обязательно должен характеризоваться макроскопическими размерами. Роль прибора могут играть не только такие тела, как всевозможные экраны со щелями и отверстиями, ящик с непрозрачными и неподвижными стенками, дифракционная решетка с фиксированными штрихами, но и тяжелый атом в чувствительном слое фотопластинки или кристаллическая решетка, основу которой составляют тяжелые (по сравнению с электронами) ядра.

Подчеркнем, что понятие прибора вовсе *не* подразумевает некое лабораторное оборудование, а процесс измерения отнюдь не предполагает участия стороннего наблюдателя-экспериментатора. Ситуации, соответствующие измерению, осуществляются в природе сами по себе помимо человека и независимо от него. Отказ от классического способа описания механической системы и одновременное привлечение классических объектов для построения новой теории является специфической особенностью квантовой физики. Указанное взаимоотношение менее общей и более общей теории полезно сопоставить с взаимоотношением ньютоновой (нерелятивистской) и эйнштейновской (релятивистской) механики: для формулировки последней никаких ссылок на механику Ньютона, являющуюся ее предельным случаем, не требуется.

Существенно, что сам процесс измерения в общем случае *возмущает состояние* квантовой системы, с которой измерение производится, причем это возмущение принципиально невозможно сделать сколь угодно малым при заданной точности измерения. Чем точнее измерение, тем большее возмущение оно вносит. Малое возмущение может иметь место только при очень низкой точности. Предел тонкости средств наблюдения связан с самой природой вещей, а вовсе не с несо-

вершенством оборудования или недостатком искусства экспериментатора.

Если состояние системы до измерения известно, то математический аппарат квантовой механики позволяет с той или иной вероятностью предсказать его возможный результат. После измерения состояние будет другим и чтобы предсказать результат повторного измерения, надо брать состояние, возникшее из предыдущего при первом измерении. Необходимость различать между измеряемым значением величины и значением, создаваемым в результате измерения, является очень важным свойством измерения в квантовой механике.

### 3.1. Принцип неопределенности и константа Планка

Изучая физические явления на микроскопическом уровне, исследователи столкнулись с тем, что координата и скорость частицы есть величины, *не существующие одновременно* и, значит, не наблюдаемы вместе. Не удастся предложить эксперимент, с помощью которого можно получить в один и тот же момент времени и координату и скорость. Это отрицание, называемое *принципом неопределенности*, положено в основу логического построения новой физической теории. Поскольку одновременное задание именно этих пар величин описывает состояние в классической механике и является основой представления о движении по траектории, то ясно, что сказанное означает отсутствие у микрочастиц (например, электрона) траектории.

Впоследствии Гейзенбергом (1927 г.) было установлено соотношение между среднеквадратичными отклонениями  $\Delta x$  при измерениях координаты и сопряженной ей компоненты импульса  $\Delta p_x$ , получившее название *соотношения неопределенности*:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.1)$$

Аналогичные соотношения существуют между всеми другими парами сопряженных динамических переменных, фигурирующих в канонических уравнениях движения Гамильтона классической механики. В частности, для проекции момента импульса  $L_z$  на ось  $Z$  и угловой координаты  $\varphi$  справедливо неравенство  $\Delta L_z \cdot \Delta \varphi \geq \hbar/2$ . Подчеркнем, что неопределенности  $\Delta x$  и  $\Delta p_x$  возникают не из-за погрешностей измерения, неизбежных в каждом эксперименте, а из самой физической природы

квантового объекта. Неравенство (3.1) показывает, что координата и импульс вдоль одной и той же оси *не существуют* одновременно. Если  $x$  была измерена с точностью  $\Delta x$ , то результат измерения  $p_x$  *в тот же момент* не может быть точнее, чем  $\hbar/2\Delta x$ , как бы ни был совершен прибор. Во вновь возникшем (после измерения  $x$ ) состоянии неопределенность импульса  $p_x$  будет тем больше, чем точнее была измерена координата  $x$ . В частности, при точном измерении координаты ( $\Delta x = 0$ ), когда стало известно, что частица находится в определенной плоскости, перпендикулярной оси  $x$ , все значения импульса  $p_x$  станут равновероятными, причем  $\Delta p_x = \infty$ <sup>7</sup>. Пусть частица массой  $m$  локализована в объеме с характерным линейным размером  $\Delta l$ , например помещена в потенциальную яму с бесконечно высокими (по энергии) стенками. Тогда можно быть уверенным, что ее импульс  $p \geq \hbar/2\Delta l$ , а кинетическая энергия  $E_{\text{кин}} \equiv T = p^2/2m \geq \hbar^2/8m\Delta l^2$ .

Соотношения неопределенности неразрывно связаны с существованием в природе отличной от нуля фундаментальной физической константы  $\hbar$  – *постоянной Планка*. Эта универсальная константа не была известна в классической физике. Она имеет размерность

$$[\text{энергия}] \times [\text{время}] = [\text{импульс}] \times [\text{длина}] = [\text{момент импульса}],$$

совпадающую с размерностью *функции действия* – важнейшей величины в классической механике. В единицах, удобных для описания макроскопических процессов (СИ или СГС), постоянная Планка, называемая иногда *квантом действия*, очень мала:  $h = 6.62559 \cdot 10^{-34}$  Дж·с. Часто удобно использовать константу  $\hbar = h/2\pi = 1.05449 \cdot 10^{-34}$  Дж·с. Величины той же размерности, характеризующие макроскопические тела, выражаются в единицах  $\hbar$  очень большими числами. Пусть, например, тело массой 1 кг движется по орбите радиусом 1 м с угловой скоростью 1 рад·с<sup>-1</sup>. Тогда его момент импульса составляет 1 Дж·с  $\approx 10^{34} \hbar$ . Грубо можно сказать, что соотношение (3.1) и ему подобные устанавливают пределы применимости классической физики. В нашем примере движение вполне можно описывать классически. В то же время, для электрона на первой боровской орбите (радиусом  $a_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-10}$  м) из соотношения неопределенности имеем оценку для *средней* скорости движения  $v \sim \hbar/m_e a_0 \approx 10^6$  м·с<sup>-1</sup>. Соответственно, для момента импульса

---

<sup>7</sup> Нерелятивистская механика допускает любые скорости частицы.

$m_e v a_0 \sim \hbar$ , откуда видно, что механическое описание электрона как его движение по траектории ни в коем случае не применимо.

### 3.2. Квантовые состояния и принцип суперпозиции

Очевидно, что отказ от понятия траектории кардинально меняет способ описания *состояния* в квантовой механике, который будет дан ниже. Пока же представим себе *ансамбль* из механических систем, т. е. большую совокупность одинаковых систем, помещенных в определенные внешние условия, которые представляют собой физические поля, создаваемые внешними телами. Возможные состояния движения системы обусловлены ее внутренним устройством и внешними условиями. Если в, частном случае, измерения, производимые с ансамблем, приводят к одному и тому же значению физической величины  $f$ , т. е. величина определяется с достоверностью, то она для системы в данном состоянии имеет смысл как таковая и называется *собственным значением* или, пользуясь другой терминологией, *измеримой*. Собственные значения и являются тем, что в квантовой механике понимают под физическими величинами. Состояние системы называется при этом *собственным состоянием* физической величины.

Измерение величины  $f$ , произведенное над системой в произвольном состоянии, даст одно из собственных значений этой величины. После этого система перейдет в состояние, характеризующееся именно этим значением  $f$ , т. е. в собственное состояние величины  $f$ . Если большое число однотипных измерений проводится с ансамблем систем в исходном состоянии, то проявится вся совокупность возможных собственных значений. При этом каждое собственное значение будет характеризоваться своей вероятностью появления. Отсюда видно, что смысл понятия ансамбля заключается в возможности мысленно набрать статистику измерений. Зная вероятности обнаружить определенные значения величины  $f$ , можно вычислить среднее значение изучаемой величины. Набор собственных значений может быть как непрерывным, так и дискретным. В последнем случае среднее значение  $f$  в определенном состоянии равно

$$\bar{f} = \sum_n f_n P_n, \quad (3.2)$$

где  $f_n$  и  $P_n$  – собственные значения и вероятности их появления, соответственно. Таким образом, *наблюдаемыми* в квантовой механике являются *средние значения* физических величин. В частном случае среднее совпадает с собственным значением: когда система находится в собственном состоянии  $k$ , значение  $f_k$  появляется с вероятностью 1, а остальные с вероятностью 0, т. е. не наблюдаются.

Далеко не каждая пара величин может одновременно иметь определенные значения. Уже известный нам пример тому – координата и соответствующая ей компонента импульса. Однако для любой системы можно указать набор физических величин, называемый *полным набором*, обладающий следующим свойством: все эти величины одновременно измеримы, причем никакая другая величина вне данной совокупности не является собственным значением и не может быть измерена вместе с остальными. Число таких величин равно числу классических степеней свободы  $s$ . Состояние системы в квантовой механике возникает в результате полного набора измерений, дающих полный набор физических величин, которыми оно (состояние) и характеризуется. Речь идет о наиболее полном, возможном в квантовой механике, описании состояния. Такие состояния называют *чистыми*. Помимо этого возможны *смешанные*, неполным образом описанные состояния, отвечающие неполному набору величин. С ними приходится сталкиваться при рассмотрении квантово-механической системы, являющейся частью системы большего размера, причем состояние остальной части не может быть задано.

В *нерелятивистской* квантовой механике одним из способов описания состояния является присвоение механической системе специальной характеристики – *волновой функции*  $\Psi$ , вообще говоря, *комплексной* величины, в качестве аргументов которой фигурируют обобщенные координаты системы и время. В подробном виде запись волновой функции выглядит следующим образом:

$$\Psi_{n_1 n_2 \dots n_s}(q_1, q_2, \dots, q_s; t).$$

Нижние индексы у функции представляют собой *квантовые числа*, нумерующие собственные значения величин, входящих в полный набор. Как видно, минимальное число величин ( $s$ ), необходимых для однозначного задания состояния, в квантовой механике в два раза меньше, чем в механике классической. Вообще говоря, собственные значения

могут образовывать как дискретное, так и непрерывное множество. Комплексность волновой функции свидетельствует о том, что сама по себе она не является физической величиной. Однако тот факт, что заданием  $\Psi$  полностью определено состояние системы, свидетельствует о том, что с ее (функции) помощью можно вычислять любые физические свойства системы, разумеется, с той точностью и полнотой, которую вообще позволяет квантовая механика. В частности выражение  $|\Psi|^2 dq$  есть вероятность найти систему в данном бесконечно малом интервале координат. Очевидно, что при интегрировании по всему доступному конфигурационному пространству<sup>8</sup>, если оно имеет конечные размеры, должно быть

$$\int |\Psi|^2 dq = \int \Psi^* \Psi dq = 1. \quad (3.3)$$

Эта процедура называется *нормировкой* волновой функции. Звездочка обозначает комплексное сопряжение<sup>9</sup>. Соотношение (3.3) показывает, что, несмотря на нормирование, волновая функция остается определенной лишь с точностью до комплексного коэффициента  $e^{i\alpha}$  ( $\alpha$  – вещественное число) который при умножении на свое сопряженное значение дает единицу, и, следовательно, не отражается ни на каких физических результатах. Этот коэффициент называется *фазовым множителем*.

Если квантовая система состоит из одной частицы, то ее волновая функция в декартовых координатах имеет вид  $\Psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z; t)$ , т. е. зависит от трех координат частицы и времени. Приведем пример, важный для дальнейшего. Состояние электрона в водородоподобной частице (3 классические степени свободы) должно характеризоваться тремя одновременно измеримыми физическими величинами, в качестве которых удобно выбрать величины, *сохраняющиеся* для электрона в сферически симметричном электростатическом поле. Таковыми явля-

<sup>8</sup> Абстрактное  $s$ -мерное пространство совокупности  $3N = s$  координат всех частиц.

<sup>9</sup> Число  $z^*$  называется комплексно сопряженным числу  $z = a + ib$ , где  $a$  и  $b$  – вещественные числа, если  $z^* = a - ib$ . Легко получить, что  $zz^* = |z|^2 = a^2 + b^2$ . В экспоненциальной форме  $z = \rho e^{i\varphi}$ ,  $z^* = \rho e^{-i\varphi}$ , и  $zz^* = \rho^2$ . Вещественные параметры  $\rho$  и  $\varphi$  называются соответственно *модулем* и *аргументом* комплексного числа  $z$ .

ется энергия  $E$ , модуль (или квадрат) момента импульса  $\vec{l}^2$  и его проекция  $l_z$  на произвольную ось  $Z$ . В сферической системе координат волновая функция электрона имеет вид  $\Psi_{E\vec{l}^2l_z}(r, \theta, \varphi; t)$ . Каждая из указанных величин характеризуется своим набором квантовых чисел (в порядке их перечисления):  $n$  – главное квантовое число,  $l$  – орбитальное квантовое число,  $m$  – магнитное квантовое число. Таким образом, в другой форме волновую функцию электрона в определенном состоянии можно записать как  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi; t)$ .

Волновая функция  $\Psi(\vec{r}, t)$  непосредственно определяет вероятность  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV$  локализации частицы в объеме  $dV = dxdydz$  при измерении в определенный момент времени. Саму функцию  $\Psi(\vec{r}, t)$  иногда называют *амплитудой вероятности*. Но функция  $\Psi$  полностью описывает квантовое состояние, поэтому с ее помощью можно вычислять вероятности всех других физических величин, в частности импульса. Очень существенно, что в нерелятивистской квантовой механике координата может быть измерена со сколь угодно большой точностью, причем в течение сколь угодно короткого времени. Это же утверждение справедливо и для импульса частицы. Ограничения точности, даваемые принципом неопределенности, касаются *одновременного* измерения данных величин. Поэтому интерпретация волновой функции, указанная выше, имеет прямой физический смысл. Пространственно-временное описание частицы, характерное для классической механики, сохраняется, но коренным образом меняется понятие механического состояния.

Помимо принципа неопределенности, наполненного, как мы видели, отрицательным содержанием, в основу квантовой механики положен *принцип суперпозиции состояний*, на котором строится весь ее аппарат. Этот принцип можно сформулировать следующим образом. Пусть волновая функция  $\Psi_1(q, t)$  описывает состояние, в котором некоторая физическая величина имеет определенное значение  $f_1$ , а  $\Psi_2(q, t)$  – состояние, в котором она имеет значение  $f_2$ . Тогда линейная комбинация  $c_1\Psi_1(q, t) + c_2\Psi_2(q, t)$  представляет собой возможное состояние, для которого измерение той же величины даст либо результат  $f_1$ , либо  $f_2$ . Из данного утверждения следует, в частности, что любое уравнение, которому удовлетворяет волновая функция, должно быть *линейным* по  $\Psi$ .



Пусть имеется некоторое состояние  $\Psi$ , отличное от собственного<sup>10</sup>, т. е. такое, в котором величина  $f$  не имеет определенного значения. Измерение этой величины даст одно из ее собственных значений, набор которых будем для простоты подразумевать *дискретным*. Согласно принципу суперпозиции данную волновую функцию можно представить в виде линейной комбинации собственных функций, причем число членов разложения может быть как конечным, так и бесконечным:

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n. \quad (3.4)$$

В сумму (3.4) входят только собственные функции, отвечающие тем собственным значениям  $f_n$ , которые могут быть обнаружены при измерении с отличной от нуля вероятностью. По принятой терминологии говорят, что произвольная волновая функция может быть *разложена* по собственным функциям любой физической величины. При этом совокупность указанных функций называют *полной системой функций*<sup>11</sup>. С помощью коэффициентов  $c_n$ , которые в общем случае комплексные, можно вычислить вероятность перехода системы (в результате измерения) в одно из собственных состояний  $\Psi_n$ , а значит и вероятность обнаружения при измерении одного из собственных значений физической величины  $f$ :

$$P_n = c_n c_n^* = |c_n|^2, \text{ где } c_n = \int \Psi \Psi_n^* dq \quad (3.5)$$

Среднее значение величины  $f$  вычисляется по общему правилу теории вероятностей по формуле (3.2) как

$$\bar{f} = \sum_n f_n |c_n|^2 = \sum_n f_n c_n c_n^*. \quad (3.6)$$

При этом очевидно условие нормировки для коэффициентов  $c_n$ :

<sup>10</sup> Тоже полным образом описанное состояние, но с использованием *другого* набора величин.

<sup>11</sup> Не смешивать с введенным ранее понятием полного набора физических величин! Полная система собственных функций связана с какой-либо *одной* величиной  $f$  и представляет собой множество, которое может содержать бесконечное число элементов. При наличии области непрерывного спектра собственных значений  $f$  принадлежащие им собственные функции входят в полную систему наряду с функциями из дискретной области.

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (3.7)$$

Можно показать, что собственные функции, принадлежащие полной системе, должны быть *ортонормированными*, т. е. удовлетворять условию

$$\int \Psi_n^* \Psi_m dq = \delta_{nm}, \quad (3.8)$$

где  $\delta_{nm}$  – символ Кронекера. При одинаковых состояниях это условие совпадает с нормировкой (3.3) и дает 1, а при различных интеграл обращается в нуль, что называют *ортogonalностью* функций. Легко видеть, что соотношение (3.8) формально удовлетворяет требованиям для ортонормированного базиса в бесконечномерном линейном пространстве. Элементами этого множества («векторами») являются волновые функции. Поэтому формулу (3.8) можно интерпретировать как равенство нулю скалярного произведения векторов, (3.4) – как *разложение вектора* по данному базису, а коэффициенты  $c_n$  как проекции вектора на соответствующие «оси», т. е. его компоненты. Таким образом, пользуясь введенными понятиями и терминами, можно сказать, что в квантовой механике состояние системы описывается не самими динамическими переменными, как в классической механике, а «векторами состояний», зависящими от указанных переменных. Это находится в согласии с исходным утверждением, что приписывание квантовой системе значений динамических величин в качестве присущего ей свойства бессодержательно.

Принцип суперпозиции является наиболее революционной и глубокой идеей всей квантовой физики, не имеющей никаких аналогий с классическими представлениями, кроме формальных математических выкладок. В сущности, постулируется, что любое квантовое состояние можно представить как линейную комбинацию некоторой совокупности (конечной или бесконечной) других состояний. Тем самым утверждается, что квантовая система, пребывая в определенном состоянии, одновременно *частично* находится во всех других состояниях, включенных в указанный набор. Еще более странным выглядит то, что это же состояние аналогичным образом может быть разложено по другому набору состояний, имеющих другие характеристики, причем число таких наборов ничем не ограничено.

### 3.3. Операторы физических величин

В математическом аппарате квантовой механики каждая динамическая переменная представлена не физической величиной  $f$  самой по себе, а ее оператором  $\hat{f}$ , который, действуя на волновую функцию, превращает ее в некоторую новую функцию.<sup>12</sup> Если в результате этого функция остается неизменной с точностью до постоянного множителя

$$\hat{f}\Psi_n = f_n \Psi_n, \quad (3.9)$$

то говорят, что  $\Psi_n$  *собственная функция* данного оператора, а  $f_n$  – собственное значение величины  $f$ . Под символом  $n$  понимается сразу вся совокупность квантовых чисел. Множество собственных значений, о котором иногда говорят как о *спектре* данной величины, может содержать как конечное, так и бесконечное их число. Сами же эти числа могут пробегать как *дискретный*, так и *непрерывный* ряд значений. Функция  $\Psi_n$  описывает состояние, в котором  $f$  имеет определенное значение  $f_n$ , т. е.  $\Psi_n$  является одним из собственных состояний данной величины. Каждая из функций  $\Psi_n$  нормирована условием (3.3). Вид собственной функции должен удовлетворять уравнению (3.9).

Мы говорили сейчас только об одной величине, тогда как следует иметь в виду те же самые утверждения в отношении полного набора одновременно измеримых величин  $f, g, \dots$  и их операторов  $\hat{f}, \hat{g}, \dots$ . Тогда волновая функция  $\Psi$  некоторого описанного *полным образом* состояния должна одновременно удовлетворять системе  $s$  уравнений вида (3.9), дающей собственные функции каждой из величин, использованных для задания состояния. Другими словами, функция  $\Psi_n$  должна быть общей собственной функцией операторов всех таких величин.

Оператор величины  $f$  определяется таким образом, чтобы ее среднее значение вычислялось с помощью интеграла

$$\bar{f} = \int \Psi^*(q, t) \hat{f} \Psi(q, t) dq. \quad (3.10)$$

---

<sup>12</sup> Например, оператор  $x$ -компоненты импульса  $\hat{p}_x = -i\hbar \partial/\partial x$  представляет собой с точностью до коэффициента операцию дифференцирования по данной координате, а оператор самой координаты  $\hat{x} = x$  сводится просто к умножению на число (см. **табл. 3.1**).

Сопоставляя это выражение с исходной формулой (3.6) для среднего значения, можно получить, что результат действия оператора на произвольную волновую функцию имеет вид

$$\hat{f}\Psi = \sum_n c_n f_n \Psi_n. \quad (3.11)$$

В частном случае, когда  $\Psi$  описывает одно из собственных состояний с совокупностью квантовых чисел  $n = k$ , то  $c_k = 1$ , а все остальные коэффициенты  $c_n$  равны нулю, мы возвращаемся к формуле (3.9). В векторной терминологии формула (3.10) представляет собой скалярное произведение векторов  $\Psi^*$  и  $\hat{f}\Psi$ .

Рассмотрим операторы, соответствующие двум различным физическим величинам  $f$  и  $g$ . В общем случае результат последовательного воздействия операторов на некоторую волновую функцию зависит от порядка, в котором производятся данные операции. Это наиболее очевидно из того, что в матричном представлении для их выполнения нужно перемножать матрицы, а из линейной алгебры известно, что это действие не всегда обладает коммутативностью. Оператор  $\{\hat{f}, \hat{g}\} = \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}$  называется *коммутатором*. Существует теорема, согласно которой необходимым и достаточным условием *одновременной* измеримости величин  $f$  и  $g$  является коммутативность соответствующих операторов, т. е. равенство нулю их коммутатора. При выполнении данного условия, если в некотором состоянии величина  $f$  имеет определенное значение, то и величина  $g$  будет иметь определенное значение. Заметим, что коммутатор представляет собой квантово-механический аналог классических *скобок Пуассона*.

В табл. 3.1 приведены операторы и собственные функции важнейших физических величин для одной частицы, вид которых не зависит от устройства механической системы, т. е. от характера силового поля, в котором частица находится. Правила коммутации (*перестановочные соотношения*) для данных операторов даны в табл. 3.2.

Таблица 3.1.

Величина	Оператор в векторном виде	Оператор в компонентах	Собственная функция
Координата	$\hat{\vec{r}} = \vec{r}$	$\hat{x} = x$ $\hat{y} = y$ $\hat{z} = z$	$\Psi_{\vec{r}} = \text{const} \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$
Импульс	$\hat{\vec{p}} =$ $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}} =$ $-i\hbar \nabla$	$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ $\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ $\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$	$\Psi_{\vec{p}} = \text{const} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \vec{r}}$
Момент	$\hat{\hbar \vec{l}} =$ $[\vec{r} \times \hat{\vec{p}}] =$ $-i\hbar [\vec{r} \times \nabla]$	$\hat{\hbar l}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y$ $\hat{\hbar l}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z$ $\hat{\hbar l}_z =$ $x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$	$\Psi_{l_z} = f(r, \theta) \cdot e^{il_z \varphi}$  $l_z = m$ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
Квадрат момента	$\hat{\vec{l}}^2 =$ $\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$	$-\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} -$ $\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$	$\Psi_{\vec{l}^2} = \text{const} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$ $m = l, l-1, \dots, -l$ $\vec{l}^2 = l(l+1)$ $l = 0, 1, 2, \dots$

Примечания: 1)  $\delta(\vec{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$  – дельта-функция Дирака; 2) Операторы и волновые функции момента имеют наиболее простой вид в сферических координатах; 3)  $f(r, \theta)$  – произвольная функция; 4)  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  – шаровые функции; 5) Предполагается, что момент импульса измеряется в единицах  $\hbar$ .

Как видим, оператор координаты сводится к умножению на эту координату. Этот факт становится понятным, если вспомнить, что вероятность обнаружить частицу в некотором объеме пространства

$dV = dxdydz$  равна  $|\Psi|^2 dxdydz$ . Среднее значение координаты частицы есть

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \vec{r} |\Psi|^2 dxdydz = \int \Psi^* \vec{r} \Psi dV.$$

С другой стороны, согласно определению (3.10) любого оператора

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \Psi^* \hat{\vec{r}} \Psi dV.$$

Сравнивая эти два выражения, находим, что  $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$ .

Поскольку все компоненты радиус-вектора  $\vec{r}$  коммутируют, то они могут быть измерены для частицы одновременно, причем, как уже было отмечено, с любой точностью. Собственная функция координат  $\Psi_{\vec{r}}$  скачкообразно возникает после такого измерения. Она отлична от нуля только в той точке  $\vec{r}_0$ , где при измерении была обнаружена частица, причем она может быть обнаружена в любой точке пространства, в которой волновая функция состояния отлична от нуля. Следовательно, координата дает пример физической величины с непрерывным спектром собственных значений.

Оператор импульса представляет собой (с точностью до комплексного множителя) градиент функции. Если вдоль определенного направления (скажем,  $x$ ) волновая функция не изменяется, то это означает, что в таком квантовом состоянии данная компонента импульса частицы равна нулю. Результат дифференцирования функции по различным переменным не зависит от порядка взятия производных, поэтому операторы всех трех компонент импульса коммутативны. Другими словами, эти три величины могут иметь одновременно определенное значение, и значит составлять полный набор величин, задающих квантовое состояние. Стало быть, в таком (и только таком) состоянии импульс частицы может быть представлен обыкновенным вектором. В остальных случаях вектором можно изображать только усредненное значение импульса.

Собственные значения импульса, как и в случае координаты, образуют сплошной спектр. Если выбрать ось  $Z$  вдоль вектора  $\vec{p}$ , то зависимость волновой функции  $\Psi_{\vec{p}}$  от  $z$  будет описываться синусоидой  $\text{const} \cdot \sin(p/\hbar)z$  с длиной волны  $\lambda = 2\pi\hbar/p$ . Зависимость же от  $x$  и  $y$  от-

существует вовсе, в соответствии с тем, что компоненты импульса по этим направлениям равны нулю.

Из табл. 3.2 видно, что оператор определенной компоненты импульса коммутативен только с такими компонентами радиус-вектора, которые отвечают другим направлениям. Коммутаторы же одноименных компонент отличны от нуля. Поэтому, например, величины  $p_x$  и  $y$  могут быть измерены одновременно, а величины  $p_x$  и  $x$  или  $p_y$  и  $y$ , как мы уже знаем, не могут совместно иметь определенных значений ни в одном состоянии.

Хотя это видно из всего сказанного о координате и импульсе, укажем лишний раз, что всякая координата и компонента импульса *по отдельности* может быть измерена с любой точностью. Одновременное же *точное* измерение координаты и отвечающей ей проекции импульса невозможно.

Переходя к моменту импульса, заметим, что эта физическая величина особенно важна при рассмотрении атомов, поскольку в сферически симметричном поле ядра она является интегралом движения, т. е. сохраняется. Собственные значения, как абсолютной величины момента, так и его проекции на любую ось, могут быть только дискретными. Соотношения в верхнем правом углу табл. 3.2 показывают, что измерения сразу всех или даже двух компонент момента не могут быть реализованы. Если выбрать *произвольное* направление оси  $Z$  в пространстве, то существуют состояния, в которых определенные значения имеет  $z$ -компонента  $l_z$ . Эти (собственные) значения представлены (в единицах  $\hbar$ ) *целыми* числами, что является следствием требования периодичности волновой функции (с периодом  $2\pi$ ) по углу  $\varphi$  поворота вокруг данной оси. При этом компоненты  $l_x$  и  $l_y$  не имеют определенных значений, поскольку соответствующие операторы не имеют собственных функций, общих с оператором  $\hat{l}_z$ . Поэтому, в отличие от классической механики, момент, являющийся по своей природе векторной величиной, нельзя изображать вектором. Физический смысл имеет только его среднее значение  $\langle \vec{l} \rangle$ . Можно показать, что в состояниях с определенным значением  $l_z$  средние значения остальных компонент равны нулю:  $\overline{l_x} = \overline{l_y} = 0$ . Отсюда вытекает, что если проекция момента на какое-либо выбранное направление (в нашем случае  $z$ ) имеет определенное значение, то в этом же направлении лежит и весь вектор  $\langle \vec{l} \rangle$ .

Таблица 3.2.

$xy - yx = 0$	$\hat{p}_x \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{p}_x = 0$	$\hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x = i\hat{l}_z$
$xz - zx = 0$	$\hat{p}_x \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{p}_x = 0$	$\hat{l}_x \hat{l}_z - \hat{l}_z \hat{l}_x = -i\hat{l}_y$
$yz - zy = 0$	$\hat{p}_y \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{p}_y = 0$	$\hat{l}_y \hat{l}_z - \hat{l}_z \hat{l}_y = i\hat{l}_x$
$\hat{p}_x x - x \hat{p}_x = -i\hbar$	$\hat{l}_x x - x \hat{l}_x = 0$	$\hat{l}_x \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{l}_x = 0$
$\hat{p}_x y - y \hat{p}_x = 0$	$\hat{l}_x y - y \hat{l}_x = iz$	$\hat{l}_x \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{l}_x = i\hat{p}_z$
$\hat{p}_x z - z \hat{p}_x = 0$	$\hat{l}_x z - z \hat{l}_x = -iy$	$\hat{l}_x \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{l}_x = -i\hat{p}_y$
$\hat{p}_y x - x \hat{p}_y = 0$	$\hat{l}_y x - x \hat{l}_y = -iz$	$\hat{l}_y \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{l}_y = -i\hat{p}_z$
$\hat{p}_y y - y \hat{p}_y = -i\hbar$	$\hat{l}_y y - y \hat{l}_y = 0$	$\hat{l}_y \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{l}_y = 0$
$\hat{p}_y z - z \hat{p}_y = 0$	$\hat{l}_y z - z \hat{l}_y = ix$	$\hat{l}_y \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{l}_y = i\hat{p}_x$
$\hat{p}_z x - x \hat{p}_z = 0$	$\hat{l}_z x - x \hat{l}_z = iy$	$\hat{l}_z \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{l}_z = i\hat{p}_y$
$\hat{p}_z y - y \hat{p}_z = 0$	$\hat{l}_z y - y \hat{l}_z = -ix$	$\hat{l}_z \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{l}_z = -i\hat{p}_x$
$\hat{p}_z z - z \hat{p}_z = -i\hbar$	$\hat{l}_z z - z \hat{l}_z = 0$	$\hat{l}_z \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{l}_z = 0$
$\{\hat{l}^2, \hat{l}_x\} = 0$	$\{\hat{l}^2, \hat{l}_y\} = 0$	$\{\hat{l}^2, \hat{l}_z\} = 0$

**Примечания:** 1) Перестановочные соотношения между компонентами момента можно записать в компактной форме с использованием векторного произведения:  $[\hat{l} \times \hat{l}] = i\hbar \hat{l}$ ; 2) Аналогично для коммутаторов компонент момента с компонентами координат и импульсов:  $[\hat{l} \times \vec{r}] + [\vec{r} \times \hat{l}] = 2i\hbar \vec{r}$  и  $[\hat{l} \times \vec{p}] + [\vec{p} \times \hat{l}] = 2i\hbar \vec{p}$ .

Из формул в нижней строке табл. 3.2 следует, что квадрат (или модуль) момента измерим одновременно с одной (и только одной) из его проекций. Как указано в табл. 3.1, квантовое число  $l$ , характеризующее абсолютную величину момента и нумерующее ее собственные значения, пробегает целые положительные значения, включая нуль. При заданной проекции момента  $l_z = m$  значения  $l$  начинаются с  $|m|$  и возрастают неограниченно. Если же задано  $l$ , то проекция  $l_z$  может иметь нечетное число дискретных значений, начинающихся с  $m = l$  и заканчи-



вающихся  $m = -l$ . Угловая зависимость собственных функций квадрата момента будет подробно рассмотрена в разделе 4.1. Зависимость же от  $r$ , т. е. от расстояния до начала координат, произвольная. Определенной она становится тогда, когда поле, в котором движется частица, задано полностью. Пока же, если мы считаем, что у частицы сохраняется модуль момента и одна из его компонент, то про это поле можно сказать, что либо оно отсутствует вовсе, либо оно сферически симметрично. В противном случае ни момент, ни его проекции не могут иметь определенных значений. Заметим, что в связи с одновременной измеримостью  $\vec{l}^2$  и  $l_z$  соответствующие операторы имеют общие собственные функции. Наконец, все сказанное о моменте одной частицы сохраняет силу для полного момента  $\vec{L}$  и его проекций  $L_i$  ( $i = x, y, z$ ) в случае системы, состоящей из произвольного числа частиц.

### 3.4. Волновое уравнение

В классической механике задание начального состояния системы (т. е. координат и импульсов частиц) и ее гамильтониан полностью определяют ее движение в последующие моменты времени. Точно так же волновая функция  $\Psi(q, t)$ , полностью описывая состояние квантовой системы в момент времени  $t$ , должна предсказывать ее поведение и в будущем, т. е. давать возможность вычислять волновую функцию в любой момент времени. Из принципа суперпозиции следует, что связь между этими состояниями должна быть линейной. Соответствующее уравнение носит название *волнового уравнения Шредингера*:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(q, t). \quad (3.12)$$

*Оператор Гамильтона  $\hat{H}$  (гамильтониан)* имеет тот же вид, что и классическая функция Гамильтона, только вместо импульсов и координат частиц в нем стоят соответствующие операторы (оператор декартовой координаты совпадает с самой координатой):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \sum_{a=1}^N \frac{\hat{p}_a^2}{2m_a} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t). \quad (3.13)$$

Это соответствует общему правилу составления операторов: чтобы получить оператор сложной физической величины, зависящий от других

величин, нужно взять классическое выражение (если оно существует) и заменить в нем символы этих величин на соответствующие операторы. Первый член в гамильтониане (3.13), таким образом, представляет собой оператор кинетической энергии. Второй член  $U$  описывает взаимодействие частиц и является оператором потенциальной энергии. Как видно, он совпадает с классической потенциальной энергией. Но в квантовой механике кинетическая и потенциальная энергия по отдельности в общем случае не имеют определенного значения.

Уравнение Шредингера не похоже ни на одно из ранее известных волновых уравнений, которые всегда *второго* порядка по времени. Волновая механика, развитая на его основе, оправдывает свое название благодаря тому, что уравнение Шредингера, *не зависящее от времени*, аналогично уравнению Гельмгольца (см. формулу (3.17)).

Уравнение (3.12) описывает изменение состояния квантовой системы во времени. Это изменение полностью определяется гамильтонианом, и в этом смысле можно говорить о его *детерминированном* характере. Поэтому волновое уравнение может быть названо квантовым уравнением движения, подобно уравнению Ньютона. Но как видим, в квантовой механике под движением следует понимать изменение волновой функции (подробнее в разделе 3.5). Очень важным пунктом, без которого невозможно глубокое понимание квантовой теории, является следующее обстоятельство. Помимо детерминированного изменения состояния согласно (3.12) существует полностью недетерминированное его изменение, происходящее в результате процесса измерения. Измеряя физическую величину  $f$  системы, пребывающей в состоянии  $\Psi$ , мы получим с вероятностью

$$P_n = \left| \int \Psi \Psi_n^* dq \right|^2$$

одно из собственных значений  $f_n$ . При этом система переходит из состояния  $\Psi$  в собственное состояние  $\Psi_n$ . Говорят, что произошла *редукция* состояния – процесс, который заложен в квантовую механику в качестве постулата, и который поэтому не может рассматриваться в ее рамках как физический процесс. Редукция волновой функции *не* детерминирована: можно лишь с известной долей вероятности предсказать, какое именно из собственных состояний величины  $f$  возникнет. В этом проявляется двойственность процесса измерения, неизменно участвующими в котором являются квантовый объект и классический «при-

бор». В этом проявляется также объективное существование нижнего предела степени воздействия прибора на физическое состояние квантовой системы, с которой производится измерение. Это воздействие, а значит и возмущение, которое оно вносит в систему, не может быть устранено полностью ни совершенством прибора, ни искусством измерения.

### 3.5. Стационарные состояния

Важнейшей категорией квантовых состояний являются *стационарные состояния*, которые характеризуются определенной энергией. Другими словами, в стационарном состоянии (полная) энергия имеет одно из своих собственных значений. Стационарные состояния реализуются для изолированных (замкнутых) квантовых систем, а также для систем, находящихся в стационарных, т. е. не зависящих от времени, силовых полях.

Временная часть волновой функции стационарного состояния (с энергией  $E_n$ ) выражается множителем, стоящим при выражении, зависящим только от координат:

$$\Psi_n(q, t) = \psi_n(q) \cdot e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}. \quad (3.14)$$

Как видно, зависимость от времени носит характер осцилляций с частотой  $E_n/\hbar$ . При умножении (3.14) на комплексно-сопряженную функцию, необходимым для вычисления вероятностей и средних значений, временной множитель исчезает. Таким образом, все наблюдаемые величины, в частности, вероятность обнаружить систему в элементе конфигурационного пространства  $dq$ , в стационарных состояниях *не зависят от времени*. С этим связана их особая роль, наиболее ярко показывающая кардинальное различие понятий классического и квантового состояния. В классической механике энергия системы в постоянном внешнем поле является *интегралом движения*, т. е. сохраняется. Но при этом в силу движения частиц по своим траекториям механическое состояние системы непрерывно изменяется. В квантовой механике пребывание системы в стационарном состоянии означает, что ничего не происходит, т. е. отсутствие какого-либо изменения. Под *движением* следует понимать изменение волновой функции, описываемое уравне-

нием (3.12), но при этом состояние перестает быть стационарным, и энергия уже не будет иметь определенного значения.

*Координатная* волновая функция  $\psi_n$  является собственной функцией оператора Гамильтона (3.13), в котором  $U$  не должна зависеть от времени явно (в противном случае состояние не будет стационарным):

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n. \quad (3.15)$$

Написанное уравнение позволяет найти стационарные собственные функции. Собственные значения данного оператора представляют собой набор значений энергии (как говорят, *спектр энергий*), которые может иметь механическая система с данным гамильтонианом. Именно этот спектр изображают в виде диаграммы с горизонтальными линиями на разной высоте, соответствующими *уровням энергии*. Энергетический спектр может быть как *дискретным*, так и *сплошным* (*непрерывным*). В первом случае существуют «запрещенные» значения энергии, т.е. те, которые нельзя наблюдать у системы с данным гамильтонианом. Можно показать, что *финитное* движение всегда соответствует дискретному спектру, состояния которого называются также *связанными*. *Инфинитное* движение соответствует сплошному спектру энергии. В этом случае имеется конечная вероятность обнаружить какую-либо декартову координату частицы или нескольких частиц «на бесконечности», так что состояние является *несвязанным*.

Может случиться, что определенному энергетическому уровню  $E_n$  отвечает не одно, а несколько ( $g_n$ ) различных состояний. Тогда говорят, что уровень *вырожден* с кратностью  $g_n$ . Принципиальная возможность вырождения вытекает из того, что одной энергии недостаточно для полного набора величин, задающих состояние. Поэтому волновые функции, соответствующие данной энергии, могут отличаться собственными значениями других величин из полного набора.

Фактическое наличие вырождения всегда связано с симметрией поля, наложенного на систему, либо с внутренней симметрией самой системы. Например, состояния электрона в центральном поле сферической симметрии, отличающиеся значениями *проекции* момента импульса (квантовые числа  $m$ ) на выделенное направление, имеют одинаковую энергию. Это есть следствие физической эквивалентности всех направлений вдоль лучей, исходящих из силового центра. Другой пример – многоэлектронная система молекулы бензола, ядерная конфигурация

которой имеет форму правильного шестиугольника. Совокупность электронов (но не отдельный электрон) находится в силовом поле определенной симметрии. Среди элементов симметрии имеется, например, поворотная ось 6-ого порядка. Вопрос о возможной симметрии электронной волновой функции решается с помощью теории групп. Возможная степень вырождения электронных состояний определяется размерностью неприводимых представлений группы симметрии, которой соответствует молекула (в данном случае  $D_{6h}$ ).

Если условия, в которых находится система, изменяются таким образом, что симметрия поля понижается, то происходит частичное или полное *снятие вырождения*. При этом уровни энергии, как говорят, *расщепляются*. Расщепленные уровни вырождены лишь в той степени, которую допускает новая симметрия. Так, в атоме водорода в магнитном поле состояния с различными числами  $m_l$  уже не обладают одинаковой энергией. Уровень энергии с определенным значением  $l$  расщепляется на  $2l + 1$  уровней в соответствии с набором возможных значений магнитного квантового числа  $m_l = -l, -l + 1, \dots, l$  (*эффект Зеемана*). Если атом водорода поместить в однородное электрическое поле, то силовое поле, в котором движется электрон, вместо сферически-симметричного становится аксиально-симметричным (приобретает цилиндрическую симметрию). В результате также происходит расщепление уровней (*эффект Штарка*). Однако, в данном случае, в отличие от магнитного поля, снятие вырождения *неполное*: дважды вырожденными остаются уровни, которые до наложения внешнего поля соответствовали (в атоме) состояниям с одинаковым значением  $|m_l|$ , т. е. отличающиеся только знаком проекции момента на направление поля.

### 3.6. Уравнение Шредингера для стационарных состояний

Рассмотрим частицу во внешнем консервативном силовом поле, исчезающем на бесконечности. Мы знаем, что потенциальная энергия частицы, как и всякой системы в нерелятивистской механике, определена с точностью до аддитивной постоянной. Удобно выбрать функцию  $U(x, y, z)$  таким образом, чтобы она тоже (как и сила) обращалась в нуль при бесконечных значениях координат. Поскольку поле создается другими физическими объектами – частицами, которые надо считать точечными, то в принципе функция  $U(x, y, z)$  может обращаться в бесконечность ( $+\infty$  или  $-\infty$ ) в определенных точках пространства, например в

тех, где находятся заряды, если имеется в виду электростатическое поле. Если внешнее поле выполняет роль непроницаемых стенок, ограничивающих некий объем, то вне объема потенциальную энергию также надо считать бесконечной ( $+\infty$ ).

Для одной частицы уравнение (3.15), определяющее стационарные волновые функции и собственные значения энергии, приобретает вид

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + [E - U(x, y, z)] \psi = 0. \quad (3.16)$$

Учитывая выражение для *оператора Лапласа*  $\Delta$ , получим уравнение в развернутой форме:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x, y, z)] \psi = 0. \quad (3.17)$$

Оно называется *уравнением Шредингера* (или волновым уравнением без времени) и представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных. Решения стационарного уравнения Шредингера при подходящих граничных условиях дают возможные квантовые состояния частицы  $\Psi(\vec{r})$  и уровни ее энергии. Граничные условия определяются расположением и формой физических тел, являющихся *классическими* объектами, которые встречаются на «пути» шредингеровской «волны» (стенки, экраны, отверстия и т. п.). Физическое поле, в котором «движется» частица, в нерелятивистском приближении тоже является классическим объектом.

Важно иметь в виду, что в квантовой механике, в отличие от классической, определенное значение (в стационарном состоянии) имеет только полная энергия. Кинетическая же и потенциальная энергия по отдельности не имеют определенных значений. Это означает, что полную энергию нельзя представить в виде суммы двух указанных величин. Такая возможность существует только для операторов и средних, т.е. усредненных по данному квантовому состоянию, значений величин,  $\bar{E} = \bar{T} + \bar{U}$ . Этот факт – также следствие принципа неопределенности. Он же приводит к тому, что частица способна проникать в те области пространства, которые *недоступны* в классической механике, хотя волновая функция и быстро затухает с углублением в данную область. Речь идет о тех точках, в которых  $U > E$ . В классической механике

ке  $E = T + U$ , а  $T \geq 0$ , поэтому всегда  $U < E$ . В квантовой механике приведенные соотношения имеют место для средних величин. Пока частица пребывает в некотором состоянии с волновой функцией  $\psi_n$ , *возможность* обнаружить частицу в области  $U > E_n$  означает, что  $\psi_n$  отлична от нуля в соответствующих точках. Фактическое наличие там частицы устанавливается процессом измерения, в данном случае локализацией ее в указанной области с помощью некоторого классического тела (прибора). Но в результате этого частица неизбежно изменяет свое состояние и приобретает другое среднее значение кинетической энергии, так что противоречия не возникает. Сказанное является еще одной иллюстрацией неотделимости значений физических величин от процесса их измерения и его неразрывной связи с принципом неопределенности.

### 3.7. Спин и неразличимость частиц. Принцип Паули.

Под *спином* подразумевают *собственный момент импульса* частицы, не связанный с ее движением в пространстве. Это понятие прямым образом, исходя из внутренней логики, возникает только из уравнений *релятивистской* квантовой механики. В нерелятивистской теории к нему приходят в результате анализа свойств момента импульса вообще.

Рассмотрим какую-нибудь составную частицу (ядро, атом), совершающую свободное движение как целое, и находящуюся в *фиксированном* внутреннем состоянии. Последнее наряду с другими величинами, связанными с возможными внутренними степенями свободы, определяется также энергией и моментом импульса. О величине собственного момента можно судить, по числу ориентаций по отношению к какой-либо внешней оси, которые можно наблюдать при помощи процедуры измерения. Отсюда следует, что при рассмотрении поступательного движения частицы помимо координат ей следует приписывать еще одну дискретную переменную, пробегающую значения, принимаемые проекцией момента на выделенное направление в пространстве.

Задав внутреннее состояние, мы по существу предположили, что в интересующих нас процессах, происходящих с частицей, она ведет себя как элементарная. Но «элементарность» частицы – понятие в релятивистской квантовой механике весьма условное, особенно если иметь в виду известные процессы рождения и уничтожения частиц, их распад на другие частицы, отнюдь не предполагаемые входящими в состав исходной частицы. Вообще, утверждение «частица состоит из ...» теряет

смысл, если энергия ее образования из предполагаемых составных частей сравнима с их массой покоя (согласно формуле  $E = mc^2$ ). Нет никаких оснований утверждать, что такая частица, как электрон, не имеет внутренних степеней свободы. Он может рассматриваться в качестве элементарной частицы до тех пор, пока не открыты процессы, приводящие к его внутреннему возбуждению или распаду. Таким образом, мы приходим к выводу, что каждая частица, помимо орбитального, должна характеризоваться некоторым внутренним моментом, который и называется спином. Вопрос о его происхождении не имеет при этом значения. Квантовое число, связанное со спином одиночной частицы будем обозначать буквой  $s$ ,<sup>13</sup> а полный спин системы частиц – заглавной буквой  $S$ . Собственные значения проекции спина частицы на выбранную ось  $Z$  могут иметь значения  $m_s = -s, -s + 1, \dots, +s$ . Разность между максимальным и минимальным значением составляет  $2s$  и должна быть натуральным числом или нулем. Поэтому спин частицы может быть либо целым, либо полуцелым, т.е. иметь значения  $0, 1/2, 1, 3/2$ , и т.д.

Следует отметить, что существование спина есть чисто квантовый эффект, совершенно не имеющий аналога в классической механике, как могло бы показаться. В классической механике спину должен был бы соответствовать момент импульса, возникающий в результате вращения системы как целого в пространстве. Однако в квантовом случае такое представление совершенно недопустимо.

Формальное введение спина в нерелятивистскую квантовую механику выражается в добавлении к аргументам волновой функции частицы (т. е. к координатам  $x, y, z$ ) дискретной *спиновой переменной*  $\sigma$ , характеризующей  $z$ -компоненту спина

$$\Psi(x, y, z; \sigma),$$

которая пробегает значения от  $-s$  до  $+s$ , т. е. всего  $2s + 1$  значений. То есть, волновая функция с учетом спина представляет собой, в сущности, совокупность нескольких координатных функций. Вероятность обнаружить у частицы то или иное значение проекции спина на выде-

---

<sup>13</sup> Использование одной и той же буквы для обозначения спина и числа степеней свободы не должно приводить к недоразумениям.



ленную ось вычисляется интегрированием волновой функции по объему:

$$w(\sigma) = \int |\Psi(x, y, z; \sigma)|^2 dx dy dz = \int |\Psi(x, y, z; \sigma)|^2 dV . \quad (3.18)$$

Наоборот, для нахождения вероятности пребывания частицы в элементе объема надо просуммировать по всем компонентам спина:

$$dw(x, y, z) = \sum_{\sigma=-s}^{+s} |\Psi(x, y, z; \sigma)|^2 dV . \quad (3.19)$$

Если частица может находиться на некотором уровне энергии, то без учета спина число состояний, принадлежащих данному уровню (или, как часто говорят, *статистический вес* уровня) совпадает с вырожденностью  $g$ . Для вычисления числа состояний с учетом спина надо умножить  $g$  на число ориентаций, которое может иметь спиновый момент, т.е. на число  $2s + 1$ . Например, если речь идет об электроне, спин которого равен  $1/2$ , статистический вес каждого состояния умножается на  $2 \times 1/2 + 1 = 2$ , т.е. удваивается.

Специфика квантовой механики приводит к *принципу неразличимости* частиц одного и того же сорта. В классической механике элементарные частицы тоже считаются идентичными. Никто не говорит, что, например, электроны, обладают какими-то различными внутренними свойствами. Однако, благодаря наличию у частиц классических траекторий всегда можно, предварительно пронумеровав частицы, проследить за их дальнейшим движением, и в любой момент времени указать, какая из частиц находится в той или иной точке пространства. В квантовой механике положение кардинальным образом меняется. Даже если в некоторый момент известно, что частицы определенным образом локализованы, то уже в следующий момент времени их координаты могут не иметь точных значений (траектория отсутствует). Поэтому, производя повторное измерение координат, невозможно сказать, какая именно из «помеченных» частиц оказалась в данной области пространства. Неразличимость частиц становится, таким образом, принципиальной. Это приводит к возникновению у квантово-механической системы нового вида внутренней симметрии – симметрии по отношению к перестановкам частиц, и накладывает на волновые функции системы из одинаковых частиц определенные ограничения.

Поскольку перестановка любой пары частиц не меняет состояния системы<sup>14</sup>, из принципа неразличимости следует, что прежнее и новое состояние должно описываться одной и той же волновой функцией. Ясно, что указанная операция эквивалентна перестановке всей совокупности аргументов волновой функции, включая спиновые переменные, относящихся к этим частицам. Обозначим эту совокупность единым символом  $\xi = \{x, y, z; \sigma\}$ . Пусть система состоит всего из двух частиц. Тогда имеем  $\psi(\xi_1, \xi_2) \rightarrow \psi(\xi_2, \xi_1)$ . Напомним, что волновая функция определена с точностью до фазового множителя  $e^{i\alpha}$ , поэтому  $\psi(\xi_1, \xi_2) = e^{i\alpha} \psi(\xi_2, \xi_1)$ . Повторная перестановка превращает этот множитель в  $e^{2i\alpha}$  и одновременно возвращает систему к прежней волновой функции, поэтому  $e^{2i\alpha} = 1 \rightarrow e^{i\alpha} = \pm 1$ , и  $\psi(\xi_1, \xi_2) = \pm \psi(\xi_2, \xi_1)$ . Этот вывод, относящийся к любому состоянию данной системы, означает, что возможны только два варианта: либо волновая функция при перестановке частиц остается неизменной, либо она меняет знак на противоположный. Полученный результат справедлив для любой системы, состоящей из одинаковых частиц: волновая функция должна быть либо *симметричной* (остается без изменения), либо *антисимметричной* (меняет знак) при перестановке любой пары частиц.

В релятивистской квантовой механике показывается, что данное свойство напрямую связано со спином частиц, составляющих систему. Именно, система описывается симметричными волновыми функциями, если спин целый, и антисимметричными при полуцелом спине. В первом случае частицы называются *бозонами* и говорят, что они подчиняются *статистике Бозе–Эйнштейна*, во втором – *фермионами*, подчиняющимися *статистике Ферми–Дирака*.

Выше мы не вводили никаких ограничений на взаимодействие частиц в системе. Важным случаем является система одинаковых частиц, энергией взаимодействия которых можно пренебречь. В этом случае волновая функция системы  $\psi$  *разбивается на произведение* волновых функций  $\psi_k(\xi_a)$  стационарных состояний отдельных частиц<sup>15</sup>. Символ

---

<sup>14</sup> В классической механике перестановка частиц меняет состояние системы. Это очевидно из того, что импульсы и координаты, приписываемые одной частице, оказываются принадлежащими другой частице.

<sup>15</sup> Только в отсутствие силового взаимодействия и можно говорить о состоянии (волновой функции) одной частицы.

$a$  нумерует частицы, а символ  $k$  – состояния. Состояние системы в целом можно определить, указав, в состоянии с каким номером находится каждая частица. Совокупность  $N$  частиц может занимать не менее 1 и не более  $N$  состояний, поэтому индекс  $k$  пробегает значения  $k_1, k_2, \dots, k_N$ . Если в одном и том же состоянии пребывает несколько частиц, то среди них присутствуют одинаковые индексы. Свойства симметрии по отношению к перестановкам дает рецепт для составления  $\Psi$  из упомянутых выше произведений. Рассмотрим для простоты систему всего из двух бозонов. Симметричность волновой функции можно обеспечить, только составив сумму произведений вида

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{k_1}(\xi_1) \Psi_{k_2}(\xi_2) + \Psi_{k_1}(\xi_2) \Psi_{k_2}(\xi_1)]. \quad (3.20)$$

Коэффициент представляет собой нормировочный множитель. Для системы из двух фермионов волновая функция должна быть антисимметричной, чему соответствует следующее выражение:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{k_1}(\xi_1) \Psi_{k_2}(\xi_2) - \Psi_{k_1}(\xi_2) \Psi_{k_2}(\xi_1)]. \quad (3.21)$$

Из последней формулы видно, что если обе частицы находятся в одинаковых состояниях, то волновая функция тождественно обращается в нуль. Это есть частный случай *принципа Паули*, утверждающий, что в системе фермионов определенное состояние может быть занято не более чем одной частицей.

Формулы (3.20) и (3.21) без труда обобщаются на случай произвольного числа частиц  $N$ . Для бозонов это будут функции в виде суммы, составленной из произведений  $N$  одночастичных<sup>16</sup> волновых функций, образованных в результате всевозможных перестановок аргументов  $\xi_i$  (числа  $N_i$  указывают, сколько индексов  $k_i$  имеют одинаковые значения):

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \dots}{N!}} \sum \Psi_{k_1}(\xi_1) \Psi_{k_2}(\xi_2) \dots \Psi_{k_N}(\xi_N). \quad (3.22)$$

---

<sup>16</sup> Так называют волновые функции, описывающие состояние одиночной частицы.

Для фермионов функцию  $\Psi$  можно представить в виде определителя размерности  $N$  с нумерацией строк и столбцов в соответствии с номерами частиц и состояний:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{k_1}(\xi_1) & \Psi_{k_1}(\xi_2) & \dots & \Psi_{k_1}(\xi_N) \\ \Psi_{k_2}(\xi_1) & \Psi_{k_2}(\xi_2) & \dots & \Psi_{k_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{k_N}(\xi_1) & \Psi_{k_N}(\xi_2) & \dots & \Psi_{k_N}(\xi_N) \end{vmatrix}. \quad (3.23)$$

Перестановка двух столбцов, эквивалентная перестановке пары частиц, меняет знак определителя и обеспечивает тем самым требуемую симметрию волновой функции. Нахождение хотя бы двух частиц в одном и том же состоянии означает тождественность двух столбцов определителя, что обращает его в нуль в согласии с принципом Паули. В случае бозонов в одном состоянии могут находиться сколько угодно частиц.

Отметим, что координатные волновые функции (без спиновой составляющей) системы, состоящей более чем из двух частиц, отнюдь не должны подчиняться тем же требованиям перестановочной симметрии, что и полные функции. Это связано с тем, что перестановка одних только координат частиц не означает физическую перестановку самих частиц. Если же частиц всего две (пусть это будут фермионы), то можно утверждать, что при симметричной спиновой функции координатная волновая функция должна быть антисимметричной, и наоборот. Аналогично, для бозонов симметричная спиновая функция должна сочетаться с симметричной же координатной (и наоборот), чтобы полная волновая функция была симметричной.

В заключение данного раздела обратим внимание на следующее важное обстоятельство. В нерелятивистской квантовой механике взаимодействие частиц, которое в физико-химических вопросах фактически сводится к электрическому взаимодействию, не зависит от их спинов. Это приводит к тому, что полная волновая функция системы разбивается на произведение спиновой и координатной волновой функции, так что можно записать

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots) = \chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots) \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots). \quad (3.24)$$

Операторы спина и операторы величин, связанных с положением частиц в пространстве, действуют на разные (даже в качественном смысле)

переменные. Так, оператор Гамильтона никак не затрагивает спиновых переменных. Поэтому координатная волновая функция по-прежнему находится из уравнения Шредингера, как вообще в отсутствие спина. Однако наличие спина все же оказывает влияние на спектр энергии системы, хотя и весьма специфическим образом. Это влияние является следствием принципа неразличимости и проявляется в том, что некоторые из состояний, вытекающих из уравнения Шредингера, могут оказаться неосуществимыми в действительности.

Рассмотрим только простейший случай системы из *двух* частиц со спином  $s = \frac{1}{2}$  (например, два электрона). Этот пример удобен тем, что имеются всего два типа состояний: с полным спином  $S = 0$  (спины электронов «антипараллельны») и  $S = 1$  («параллельные» спины). Первым состояниям отвечает антисимметричная спиновая функция, а вторым – симметричная. Полная волновая функция должна быть непременно антисимметричной по отношению к перестановке частиц. Поэтому при  $S = 0$  координатная волновая функция, наоборот, симметрична, а при  $S = 1$  – антисимметрична. Пусть полный спин равен 1. Тогда те решения уравнения Шредингера, которые дают симметричные волновые функции не могут осуществлять квантовые состояния. В результате соответствующие им значения энергии не будут в действительности реализовываться.

Таким образом, имеет место определенное взаимодействие частиц, которое, однако, не носит силового характера, т.е. осуществляется не посредством поля, а через требования к волновым функциям, выдвигаемые неразличимостью частиц одного сорта. Такое своеобразное взаимодействие, являющееся чисто квантовым эффектом (не имеющим классического аналога), называется *обменным*. С данным явлением сталкиваются, в частности, при квантовом рассмотрении вращения двухатомной *гомоядерной* молекулы<sup>17</sup>. Так, описанные выше эффекты приводят к различию между *орто*- и *пара*-водородом.

---

<sup>17</sup> При этом необходимо, чтобы ядра принадлежали не только одному химическому элементу, но и одинаковым его изотопам. В противном случае данные частицы не будут неразличимыми.

#### 4. Водородоподобные атомы в квантовой механике

Движения электрона и ядра в атоме водорода и водородоподобных ионах и движение ядер в двухатомной молекуле представляют собой важные частные случаи задачи двух тел, т. е. механической задачи для изолированной системы, состоящей из двух взаимодействующих частиц. Она всегда может быть сведена к задаче для одной материальной точки путем разделения движения *центра инерции* (центра масс) системы относительно выбранной (лабораторной) системы отсчета и взаимного перемещения частиц, которое удобно рассматривать относи-

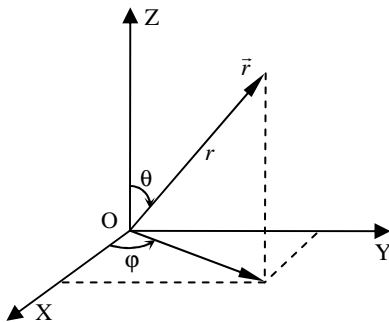


Рис. 4.1.

тельно центра инерции. Отделение поступательного движения механической системы как целого от остального движения, относящегося к внутренним степеням свободы, возможно как в классическом, так и в квантовом случае. В квантовой механике это отвечает разбиению волновой функции системы  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  на сомножители  $\psi_R(\vec{R})$  и  $\psi_r(\vec{r})$ , описывающие соответственно движение центра инерции и взаимное движение частиц. Первое из

них полностью аналогично свободному движению частицы с массой  $m$ , а второе – движению частицы с приведенной массой  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  в сферически симметричном (*центральной*) поле  $U(r)$ .

В водородоподобных частицах электрон движется в кулоновском поле ядра. Пока для нас важен тот факт, что это поле является центральным, в силу чего все уравнения (и в классическом и в квантовом случае) имеют наиболее простой вид в сферической системе координат. В этой системе в качестве пространственных переменных выступает расстояние от центра  $r$ , угол  $\theta$  между декартовой осью  $Z$  и радиус-вектором частицы и угол  $\phi$  между осью  $X$  и проекцией радиус-вектора на плоскость  $XY$  (рис. 4.1). Удобно считать силовой центр неподвижным, поместив в него начало координат. При этом частицу, создающую центральное поле, можно считать имеющей бесконечную массу. Поэтому в дальнейшем в формулах будет фигурировать только масса движущейся частицы вместо приведенной массы. Уравнение Шредингера

гера для волновой функции электрона  $\psi(r, \theta, \varphi)$  в сферических координатах имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] \right\} + U(r) \psi = E \psi. \quad (4.1)$$

В фигурных скобках стоит оператор Лапласа в данных координатах. Оператор Гамильтона по форме совпадает с классической функцией Гамильтона и получается заменой координат и компонент импульса на соответствующие операторы:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left( \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{l}^2}{r^2} \right) + U(r). \quad (4.2)$$

В сферически симметричном поле момент импульса сохраняется. Это означает, в частности, что квадрат момента измерим вместе с энергией и имеет в стационарных состояниях определенные (собственные) значения. Эти последние определяются квантовыми числами  $l = 0, 1, 2, \dots$  согласно формуле  $\bar{l}^2 = \hbar^2 l(l+1)$ . Поэтому оператор момента в (4.2) можно заменить на саму величину момента, после чего получаем

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left[ \hat{p}_r^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2} \right] + U(r). \quad (4.3)$$

Волновые функции, характеризующие состояния *одного электрона* часто, особенно в теоретической химии, называют *орбиталями*. Ниже мы рассмотрим основные свойства решения уравнения (4.1), определяющие пространственную форму орбиталей.

#### 4.1. Угловая зависимость волновой функции электрона

Благодаря сферической симметрии задача о движении частицы, допускает полное разделение переменных. В квантовом случае это означает, что волновая функция электрона распадается на множители, зависящие от каждой координаты в отдельности:

$$\psi = R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = R_{El}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi). \quad (4.4)$$

Сомножитель  $Y_{lm}$  представляет собой *шаровые (сферические) функции*, или *сферические гармоники*, являющиеся собственными функциями оператора момента, и *полностью* определяет угловую зависимость волновой функции электрона. Эта зависимость одинакова для центрально-симметричного поля *любого вида*.

Помимо энергии электрона  $E$  и абсолютной величины момента  $l$  в стационарном (не зависящем от времени) центральном поле сохраняется его проекция  $l_z$  на выделенную ось  $Z$ . Эти три величины измеримы одновременно и вместе составляют *полный набор* физических величин, характеризующих состояние движения электрона, т.е. полностью определяют его волновую функцию. Собственные значения и собственные функции проекции момента определяются решением уравнения  $\hat{l}_z \psi = l_z \psi$ , где  $\hat{l}_z = -i\partial/\partial\varphi$  – оператор проекции момента. Решение имеет вид

$$\psi = f(r, \theta) \exp(il_z \varphi), \quad (4.5)$$

где  $f$  – произвольная функция указанных аргументов. Волновая функция будет однозначной, если она периодична по  $\varphi$ , причем минимальный период равен  $2\pi$ . Отсюда находим собственные значения (в единицах  $\hbar$ ) и соответствующие квантовые числа:

$$l_z = m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.6)$$

Очевидно,  $l_z$  не может превышать абсолютной величины полного момента, поэтому при заданном числе  $l$  проекция принимает значения

$$m = l, l-1, l-2, \dots, -l. \quad (4.7)$$

Нормированные собственные функции величины  $l_z$  имеют вид «угловой» комплексной синусоиды

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi). \quad (4.8)$$

По форме они совпадают с одномерными волновыми функциями свободной частицы  $A \exp(ip_x x)$ . Сходство со свободным одномерным движением заключается в том, что в обоих случаях потенциальная энергия (а вместе с ней и гамильтониан) не зависит от соответствующей координаты. В случае центрального поля он не зависит от угла  $\varphi$ . Кроме



того, как координата  $x$  для свободной частицы, так и угол  $\phi$  изменяются неограниченно (в обе стороны). Однако, в отличие от свободной частицы, волновая функция частицы в центральном поле должна принимать одинаковое значение через период  $2\pi$ , а не произвольный период, как при свободном движении. В результате импульс  $p_x$  имеет непрерывный спектр значений, а проекция момента  $l_z$  – дискретный.

Подчеркнем, что выбор направления оси  $Z$  в пространстве совершенно произволен благодаря эквивалентности всех направлений радиус-вектора. Прежде всего, это означает, что энергетические уровни частицы с определенным моментом  $l$  вырождены, причем кратность вырождения равна согласно (4.7)  $2l + 1$ . Во-вторых, коль скоро направление выбрано, проекции момента  $m$  имеют *определенные* значения только по отношению к данной оси. Проекция на любую другую ось не будет иметь определенного значения. Противоречия здесь нет, так как операторы  $\hat{l}_x$ ,  $\hat{l}_y$ ,  $\hat{l}_z$  коммутируют по отдельности с гамильтонианом и

оператором  $\hat{l}^2$ , но не коммутируют между собой. Другими словами, две или три проекции не могут быть измерены одновременно, поскольку не имеют общих собственных функций (за исключением случая  $l = 0$ ). Из этого следует, что вектор  $\vec{l}$  в стационарных состояниях не имеет определенного направления в пространстве, поскольку для него определена только длина (модуль) и проекция на одну из осей. Можно лишь утверждать, что если проекция  $l_z$  имеет определенное значение, то *среднее значение* вектора момента лежит в направлении оси  $Z$ . При этом средние значения остальных проекций момента равны нулю,  $\bar{l}_x = \bar{l}_y = 0$ . Обратим внимание на отличие вектора  $\vec{l}$  как физической величины от вектора импульса  $\vec{p}$ . Для последнего все три его компоненты могут быть измерены одновременно (соответствующие операторы коммутируют между собой). Что же касается момента импульса, то даже в состояниях, в которых данная величина сохраняется, можно говорить лишь о среднем значении вектора<sup>18</sup>. Отсутствие у вектора  $\vec{l}$  определенной ориентации (как было бы в классическом случае) не дает возможности изображать его в виде стрелки. Для наглядной иллюстра-

---

<sup>18</sup> Можно показать, что во всяком *невыврожденном* стационарном состоянии среднее значение момента равно нулю.

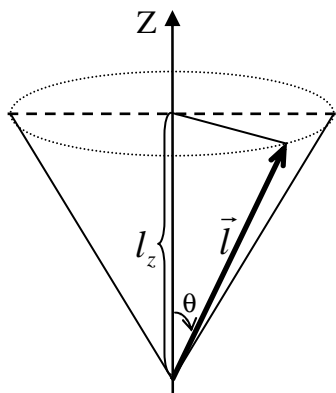


Рис. 4.2.

ную на рис. 4.3. В связи со сказанным выше изображенные там векторы также надо представлять себе описывающими конусы с дискретными значениями углов при вершине, как на рис. 4.2.

Рассмотрим далее функции  $\Theta_{lm}(\theta)$ . Как уже говорилось, шаровые функции  $Y_{lm}$ , будучи собственными функциями момента, являются решениями уравнения  $\hat{l}^2 \psi = \vec{l}^2 \psi$ . Собственные значения квадрата момента даются формулой  $\vec{l}^2 = l(l+1)$ . Функции же  $\Theta_{lm}$  не являются собственными функциями какого-либо оператора момента. Их можно найти решением дифференциального уравнения, получающегося из написанного выше уравнения после подстановки в него уже известных функций  $\Phi_m$ . Они представляют собой *присоединенные полиномы Лежандра*  $P_l^m(\cos\theta)$ ,

нормированные условием

$$\int_0^\pi |\Theta_{lm}|^2 \sin \theta d\theta = 1. \quad (4.9)$$

Таблица 4.1. Полиномы Лежандра  $P_l^m(x)$  низших степеней.

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
$m = 0$	1	$x$	$\frac{1}{2}(3x^2 - 1)$	$\frac{1}{2}(5x^2 - 3x)$
$m = 1$	-	$\sqrt{1 - x^2}$	$3x\sqrt{1 - x^2}$	$\frac{3}{2}(5x^2 - 1)\sqrt{1 - x^2}$
$m = 2$	-	-	$3(1 - x^2)$	$15x(1 - x^2)$
$m = 3$	-	-	-	$15x(1 - x^2)^{3/2}$

Для обозначения состояний с определенными значениями момента  $l$  существует общепринятая символика:

$l = 0$	1	2	3
$s$	$p$	$d$	$f$
<i>sharp</i>	<i>principal</i>	<i>diffuse</i>	<i>fundamental</i>
резкий	главный	диффузионный	фундаментальный

Приведенные названия имеют спектроскопическое происхождение и описывают характер линий в оптических спектрах атомов, возникающих в результате квантовых переходов с участием соответствующих состояний. Числа  $l$  и  $m$  называют соответственно *орбитальным* и *магнитным* квантовым числом. Происхождение последнего названия связано со спектроскопическим наблюдением расщепления линий поглощения или испускания атомов в магнитном поле. Если нужно указать не только число  $l$ , но и  $m$ , то после указанных символов в качестве нижнего индекса ставят значение проекции момента, например  $p_1$  или  $d_{-2}$ .

Таким образом, собственные функции момента представляют собой нормированные сферические функции, которые с учетом (4.8) имеют вид

$$Y_{lm} = A_{lm} \cdot P_l^m(\cos\theta) \cdot \exp(im\varphi). \quad (4.10)$$

Не интересующую нас здесь нормировочную константу, зависящую от квантовых чисел  $l$  и  $m$ , мы не выписываем. Некоторые из этих функций для 4-х первых значений момента приведены в табл. 4.2. Хотя нормировочные множители для компактности опущены, отметим, что они могут быть комплексными числами. Важно помнить также, что волновые функции (4.10) могут менять знак в зависимости от значений аргументов, т. е. углов  $\theta$  и  $\varphi$ .

В различных прикладных вопросах, в частности при рассмотрении формы атомных орбиталей, намного удобнее иметь дело с *вещественными* (действительными) волновыми функциями электрона. Такие орбитали называют еще *кубическими* или *тессеральными*. В декартовых координатах их угловая часть имеет вид  $\pi_l(x, y, z)/r^l$ , где  $\pi_l(x, y, z)$  представляет собой *однородный* полином степени  $l$ , а  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ . Остановимся кратко на способе построения действительных орбиталей.

Таблица 4.2. Шаровые функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  для  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -состояний (без нормировочных множителей).

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
$m = 0$	1	$\cos\theta$	$(3\cos^2\theta - 1)$	$\cos\theta \cdot (5\cos^2\theta - 3)$
$m = \pm 1$		$\sin\theta \cdot e^{\pm i\varphi}$	$\cos\theta \sin\theta \cdot e^{\pm i\varphi}$	$\sin\theta \cdot (5\cos^2\theta - 1) \cdot e^{\pm i\varphi}$
$m = \pm 2$			$\sin^2\theta \cdot e^{\pm 2i\varphi}$	$\cos\theta \sin^2\theta \cdot e^{\pm 2i\varphi}$
$m = \pm 3$				$\sin^3\theta \cdot e^{\pm 3i\varphi}$

Известно, что координатные волновые функции стационарных состояний, являющиеся решениями уравнения Шредингера, всегда могут быть выбраны вещественными (с точностью до несущественного фазового множителя  $e^{i\alpha}$ ). Для невырожденных уровней это происходит автоматически. Что касается вырожденных состояний, то, хотя решения могут оказаться комплексными, всегда можно построить такие их линейные комбинации, которые дадут вещественную функцию. Возможность такого преобразования заложена в принципе суперпозиции со-

стояний. В частности, линейная комбинация функций, отвечающих одной и той же энергии, есть снова собственная функция гамильтониана при этой энергии. Применительно к нашему случаю достаточно взять сумму или разность двух сферических гармоник с одинаковыми  $l$ , но противоположными значениями  $m$ . В табл. 4.3 показано, какие именно комбинации следует брать. В средних колонках представлены выражения для угловой части образующихся волновых функций в сферических и декартовых координатах. Нормировочные множители опущены. В правой колонке приведены общепринятые обозначения вещественных орбиталей.

Подчеркнем, что вновь образованные состояния частицы по-прежнему отвечают определенным значениям момента, т. е. квантовым числам  $l$ , но проекция момента  $l_z$  уже не имеет определенного значения. Это ясно уже из того, что комбинируются собственные функции для различных (по знаку) чисел  $m$ . Из характера линейных комбинаций видно, что измерение  $l_z$  дало бы с равной вероятностью значения  $\pm m$ .

Характер зависимости волновых функций от угла  $\varphi$  определяется числом  $m$ . При фиксированном  $m$  числа  $l$  начинаются со значения  $|m|$  и нумеруют собой собственные значения величины  $\bar{l}^2$  в порядке возрастания. При изменении угла  $\theta$  от 0 до  $\pi$  функция  $\Theta_{lm}$  обращается в нуль  $l - |m|$  раз, так что на сфере имеется  $l - |m|$  узловых окружностей (аналогов параллелей на глобусе). Что касается угла  $\varphi$ , то при выборе угловых функций вещественными вместо комплексной экспоненты в них множителями будут фигурировать  $\cos m\varphi$  или  $\sin m\varphi$ , что в диапазоне от 0 до  $2\pi$  даст  $m$  нулей. Существует, таким образом,  $m$  равноотстоящих (в угловом измерении) друг от друга узловых плоскостей, проходящих через ось  $Z$ , которые при пересечении со сферой образуют столько же узловых окружностей (аналогов меридианов). Общее же число узловых линий равно, очевидно,  $l$ . Заметим, что при  $l = 0$  шаровая функция вообще не зависит от углов, т. е. сводится к константе. Поэтому волновые функции  $s$ -состояний, которые оказываются зависящими только от  $r$ , сферически симметричны, как и само поле. С точки зрения теории групп эти функции реализуют полносимметричное неприводимое представление группы симметрии шара ( $K_h$ ).

Таблица 4.3. Угловая часть действительных орбиталей.

Комбинация	Орбиталь		Символ
	Сферические координаты	Декартовы координаты	
$Y_{1,1} + Y_{1,-1}$	$\sin\theta\cos\varphi$	$\frac{x}{r}$	$p_x$
$Y_{1,1} - Y_{1,-1}$	$\sin\theta\sin\varphi$	$\frac{y}{r}$	$p_y$
$Y_{1,0} + Y_{1,0}$	$\cos\theta$	$\frac{z}{r}$	$p_z$
$Y_{2,2} + Y_{2,-2}$	$\sin^2\theta\cos 2\varphi$	$\frac{x^2 - y^2}{r^2}$	$d_{x^2-y^2}$
$Y_{2,2} - Y_{2,-2}$	$\sin^2\theta\sin 2\varphi$	$\frac{xy}{r^2}$	$d_{xy}$
$Y_{2,1} + Y_{2,-1}$	$\cos\theta\sin\theta\cos\varphi$	$\frac{xz}{r^2}$	$d_{xz}$
$Y_{2,1} - Y_{2,-1}$	$\cos\theta\sin\theta\sin\varphi$	$\frac{yz}{r^2}$	$d_{yz}$
$Y_{2,0} + Y_{2,0}$	$3\cos^2\theta - 1$	$\frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2}$	$d_{z^2}$

Графическое изображение *полной* волновой функции (точнее говоря, ее модуля или квадрата модуля) частицы в трехмерном пространстве невозможно. Угловую же зависимость визуализируют различными способами. В одном из них используют трехмерное изображение (аналогичное полярному графику), откладывая расстояние от начала координат<sup>19</sup> как функцию углов  $\theta$  и  $\varphi$ . Вид этих функций для  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний представлен на рис. 4.4. Разумеется, при таком построении игнорируется знак волновой функции. Надо иметь, однако, в виду, что

---

<sup>19</sup> Не смешивать с координатой  $r$ , от которой зависит радиальная часть волновой функции, и которую такой график не отражает!

в действительности функция меняет знак при переходе через любую узловую линию, поэтому знаки «лепестков» чередуются как по азимутальному, так и по меридианальному направлению. Этот факт часто учитывают, помечая символами (+) и (–) соответствующие участки, но физический смысл имеет именно чередование знаков, а не сами знаки. Распространенным способом является также построение поверхностей, на которых функция имеет заданное постоянное значение.

Сделаем еще некоторые замечания относительно возможностей описания одного и того же набора орбиталей (соответствующих определенному моменту  $l$ ) разными способами. Рассмотрим, например, волновые функции

$$R_{E2} \cdot d_1 = R_{E2} \cdot \cos\theta \sin\theta \cdot \exp(i\varphi)$$

и

$$R_{E2} \cdot d_{xz} = R_{E2} \cdot \cos\theta \sin\theta \cdot \cos\varphi.$$

Обе отвечают одинаковой энергии и орбитальному числу  $l = 2$  ( $d$ -состояния) и имеют одинаковую зависимость от  $r$ . Плотность вероятности (для наглядности можно говорить об электронной плотности) дается квадратом модуля функции. Очевидно, что в двух случаях получится разное распределение плотности в пространстве: в первом случае она вообще не будет зависеть от угла  $\varphi$ , так как при взятии модуля комплексные экспоненты взаимно уничтожаются. Во втором случае эта зависимость будет иметь место. Однако пары функций  $d_1$ ,  $d_{-1}$  и  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  полностью эквивалентны. Они (пары) получаются одна из другой линейными комбинациями, в которых фигурируют одни и те же квантовые числа (табл. 4.3). Точно также эквивалентны и полные наборы функций  $d_2$ ,  $d_1$ ,  $d_0$ ,  $d_{-1}$ ,  $d_{-2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ .

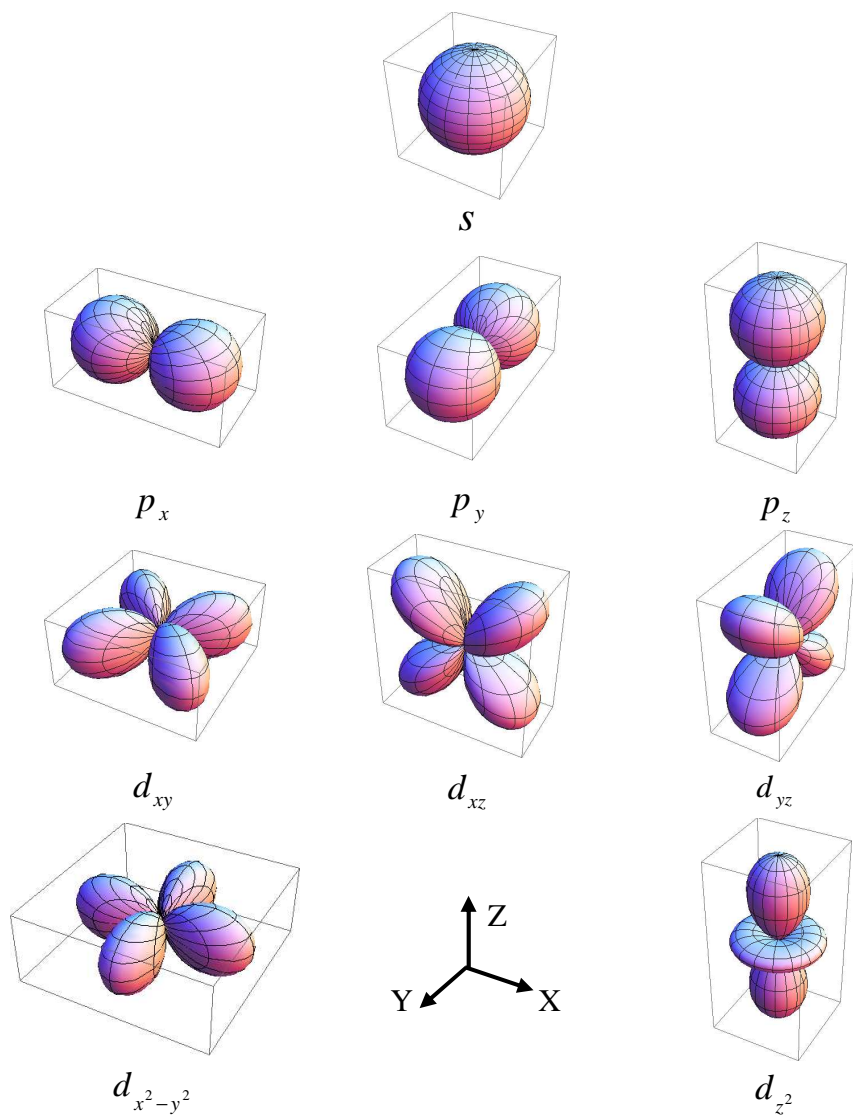


Рис. 4.4. Кубические орбитали.



Таким образом, одна и та же физическая реальность может быть описана разными математическими представлениями. Предпочтение того или иного способа зависит от рассматриваемого свойства квантового объекта, в котором используются данные волновые функции. Чаще всего речь идет об описании химических связей в молекулах, для чего привлекают атомные орбитали. В зависимости от свойства связи, которое надо подчеркнуть (направленность, кратность, энергия), выбирается и адекватный способ описания. Например, в широко применяемой концепции гибридизации орбиталей важно пространственное распределение волновых функций, поэтому удобно пользоваться вещественными орбиталями.

В квантовой механике доказывается, что состояния с определенным моментом импульса обладают также определенной *четностью*  $P = \pm 1$ . Это свойство характеризует поведение волновой функции при операции *инверсии*, когда все декартовы оси изменяют направление на противоположное:

$$x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow -y, \quad z \rightarrow -z.$$

Другими словами, производится переход между правовинтовой и левовинтовой системой координат. В *нечетном* состоянии ( $P = -1$ ) волновая функция изменяет свой знак при замене  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , в *четном* состоянии ( $P = 1$ ) функция вовсе не изменяется. Разумеется, не каждое вообще стационарное состояние характеризуется определенной четностью. Но если для некоторого состояния это имеет место, то данное свойство сохраняется во времени. Сохранение четности есть следствие инвариантности гамильтониана системы по отношению к инверсии, которая, в свою очередь, отражает симметрию поля, в котором находится система, по отношению к зеркальным отражениям.

Легко установить четность состояния частицы с орбитальным моментом  $l$ . Операция инверсии в сферических координатах сводится к преобразованию

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi. \quad (4.11)$$

Нас интересует только угловая зависимость волновой функции, которая с точностью до постоянного множителя определяется выражением  $P_l^m(\cos\theta) \cdot \exp(im\varphi)$ . При указанной замене полином Лежандра умножа-

ется на коэффициент  $(-1)^{l-m}$ , а экспонента – на  $(-1)^m$ , так что вся функция умножается на число  $(-1)^l$ . Поэтому четность состояния есть

$$P = (-1)^l. \quad (4.12)$$

Как видим, четность определяется только орбитальным квантовым числом и не зависит от магнитного квантового числа  $m$ , причем при четных  $l$  состояние четно, а при нечетных – нечетно. Из сказанного можно заключить, например, что на рис. 4.2 для  $d$ -орбиталей противоположно направленные «лепестки» имеют одинаковые знаки.

#### 4.2. Радиальная зависимость волновой функции электрона

Индексы у радиальной части волновой функции  $R_{El}(r)$  подчеркивают, что вид этой функции должен зависеть от энергии состояния и от момента импульса в данном состоянии. Что касается проекции момента, то в связи с  $(2l+1)$ -кратным вырождением уровней можно предвидеть, что зависимость от квантового числа  $m$  отсутствует. Это видно уже из того, что гамильтониан (4.3) и, соответственно, уравнение Шредингера (4.1), которое перепишем в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} [E - U(r)] \psi = 0, \quad (4.13)$$

не содержит числа  $m$ . При подстановке в это уравнение волновой функции в виде разложения (4.4) сомножитель  $Y_{lm}$  оказывается общим, так как он не зависит от  $r$ . Сокращая на него, получаем отдельное уравнение для  $R$ :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m_e}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0. \quad (4.14)$$

Подстановкой

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \quad (4.15)$$

уравнение (4.14) приводится к виду, полностью совпадающему с *одномерным* (с одной переменной) уравнением Шредингера

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[ E - U(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] \chi = 0 \quad (4.16)$$

для частицы, движущейся в поле с *эффективной* потенциальной энергией

$$U_{\text{эфф}} \equiv U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} = U(r) + \frac{\hat{l}^2}{2m_e r^2}. \quad (4.17)$$

На рис. 4.5 показаны кривые эффективной потенциальной энергии для кулоновского поля, в котором сила действует по закону обратного квадрата, соответственно потенциал обратно пропорционален первой степени расстояния ( $\sim 1/r$ ). Функция энергии  $U_{\text{эфф}}$  изображена для четырех значений момента, который отвечает квантовым числам  $l = 0, 1, 2, 3$  и состояниям  $s, p, d$  и  $f$  соответственно. Сам же момент согласно формуле  $|\hat{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$  пробегает значения  $l = 0, \sqrt{2}\hbar, \sqrt{6}\hbar, \sqrt{12}\hbar$ <sup>20</sup>. Все параметры кривой соответствуют атому водорода. Обращаем внимание, что использованы *атомные единицы* величин, удобные для атомных масштабов. В этой шкале единицей длины является *боровский радиус*, равный  $0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0.529 \text{ \AA}$ , а единица энергии равна  $4.36 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 27.21 \text{ эВ}$ . Половина этой величины, называемая *ридбергом*, с большой точностью равна энергии ионизации атома водорода из основного состояния.

Несмотря на то, что мы рассматриваем квантовое движение электрона, очень полезно обратиться временно к классическому случаю, когда частица движется по траектории. Значения  $r$ , при которых  $\dot{r}$  (радиальная скорость) обращается в нуль, играют роль *точек остановки*, хотя движение по траектории отнюдь не прекращается, поскольку (при отличном от нуля моменте  $l$ ) угловая скорость  $\dot{\phi} \neq 0$ . Указанные точки определяют расстояния  $r_{\text{max}}$  и  $r_{\text{min}}$ , при которых частица от приближения к центру переходит к удалению от него, и наоборот. Другими сло-

---

<sup>20</sup> В квантовой механике очень часто, говоря о значении некоторой величины, называют только ее квантовое число. Это надо иметь в виду во избежание недоразумений. Например, словосочетание «частица имеет момент  $l$ » следует понимать как утверждение, что абсолютная величина момента равна  $\sqrt{l(l+1)}$  в единицах  $\hbar$ .

вами, они определяют минимальное и максимальное расстояние от центра. Если верхний предел расстояния отсутствует, то движение инфинитно и частица уходит на бесконечность.

Благодаря наличию центробежной энергии  $U_{\text{эфф}}$  стремится к  $+\infty$  при  $r \rightarrow 0$ , и на кривой образуется минимум. В результате при отрицательной энергии (финитное движение) имеется, несмотря на притяжение, минимальное расстояние  $r_{\text{min}}$ , на которое частица (при классическом движении!) может приблизиться к центру. Только при нулевом моменте частица может проникнуть в самый центр. Очевидно, что такое положение будет иметь место при любой степенной зависимости  $U(r) = -\alpha/r^k$ , для которой  $k < 2$ , что полностью соответствует

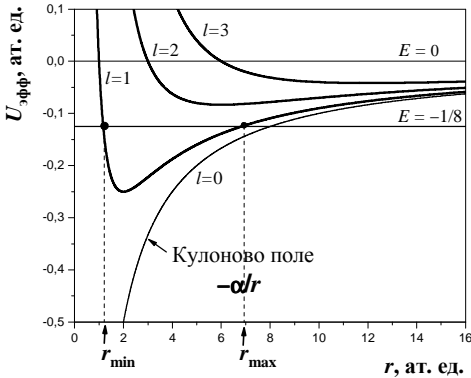


Рис. 4.5.

квантово-механическому условию возможности «падения» частицы на центр.

Таким образом, как и в классической механике, задача о движении частицы в центрально-симметричном поле сводится к задаче об одномерном движении (в области, ограниченной с одной стороны) прибавлением к  $U(r)$  центробежной энергии того же вида<sup>21</sup>, только в квантовом случае эта энергия принимает дискретные значения, определяемые квантовым числом момента  $l$ . Это обстоятельство позволяет применить к радиальной части волновой функции все теоремы, касающиеся одномерного квантово-механического движения. В частности, можно утверждать, что уровни энергии радиального движения не вырождены. Поэтому заданием  $l$  функция  $\chi(r)$ , а вместе с ней и  $R(r)$ , определяется полностью. Другими словами, к квантовым числам  $m$  и  $l$  добавляется

<sup>21</sup>  $U_{\text{эфф}} = U(r) + M^2/2mr^2$ , где  $M$  – модуль момента,  $m$  – масса частицы.

всего одно новое квантовое число  $n_r$ , нумерующее уровни энергии. Имея в виду финитное движение, введем его согласно осцилляционной теореме таким образом, чтобы оно определяло число узлов радиальной функции  $R(r)$  при конечных значениях  $r$  (не считая точки  $r = 0$ ). Наиболее низкому уровню энергии соответствует значение  $n_r = 0$ . Число  $n_r$  называется *радиальным квантовым числом* и в соответствии со сказанным выше пробегает значения

$$n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (4.18)$$

Все эти результаты соответствуют сделанному ранее утверждению о том, что три величины  $E, \vec{l}^2, l_z$  составляют полный набор физических величин для частицы в сферическом поле. Из одномерного характера радиального движения вытекает также условие нормировки функции  $R$ :

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1. \quad (4.19)$$

Обратим внимание на способ построения спектра энергии частицы в центральном поле. Часто можно встретить точку зрения, согласно которой сначала выбирается радиальное квантовое число  $n_r$ , затем задаются значения орбитального квантового числа  $l$ , возможные при данном выборе, и, наконец, рассматриваются возможные магнитные квантовые числа  $m$ . Такая логика оправдана только тем, что в большинстве приложений, с которыми приходится иметь дело, энергия в первую очередь определяется числом  $n_r$ . Зависимость энергии от момента  $l$  значительно слабее (в кулоновском поле отсутствует вовсе), а от проекции момента  $m$  энергия вообще не зависит, если нет дополнительного внешнего поля. Если же руководствоваться последовательным рассмотрением задачи, диктуемым логикой квантовой механики, то иерархия квантовых чисел получается прямо противоположная. Построение состояний начинается с задания проекции момента на ось  $Z$ , т. е. числа  $m$ . После этого квантовые числа квадрата момента могут пробегать значения, начинающиеся с минимально возможного:

$$l = |m|, |m| + 1, |m| + 2, \dots$$

Далее это число подставляется в уравнение Шредингера (4.13), и только затем определяются уровни энергии согласно последовательности

(4.18) чисел  $n_r$ . Для каждого  $l$  получается свой набор уровней и свое основное состояние (с минимальной энергией). Легко видеть, что энергия основного состояния растет с увеличением  $l$ , поскольку растет центробежная энергия (положительная величина), прибавляемая к потенциальной энергии. Самый низкий уровень энергии, следовательно, всегда соответствует  $s$ -состоянию ( $l = 0$ ). Это, впрочем, ясно уже из того, что в этом случае волновая функция сферически симметрична и не имеет узлов, в отличие от случая  $l \neq 0$ . Согласно же общей теореме функция основного состояния не должна иметь узлов.

Как мы знаем, угловая часть волновой функции частицы не зависит от вида центрально-симметричного поля, поэтому достаточно найти радиальные функции  $R(r)$ . Областью применения результатов являются почти исключительно атомные частицы, т. е. атом водорода или водородоподобные ионы с потенциальной энергией электрона в поле ядра

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r} = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (4.20)$$

где  $Z$  – зарядовое число ядра. Соответственно, уравнение (4.16) для функций  $\chi(r)$  принимает вид

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E + \frac{\alpha}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] \chi = 0 \quad (4.21)$$

Ранее говорилось об удобстве использования атомных единиц. В более общем случае при заряде ядра, отличном от 1, применяются *кулоновские единицы*,<sup>22</sup> в которых данное уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[ E + \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0. \quad (4.22)$$

---

<sup>22</sup> В этой системе основными единицами массы, длины и времени являются  $m$ ,  $\hbar^2/m\alpha$ ,  $\hbar^3/m\alpha^2$ , а энергии –  $m\alpha^2/\hbar^2$ . При  $Z = 1$ , когда  $\alpha = e^2$ , кулоновские единицы совпадают с атомными:  $m$ ,  $\hbar^2/me^2$ ,  $\hbar^3/me^4$  и  $me^4/\hbar^2$ . Переход в формулах от обычных к кулоновским единицам осуществляется формальной заменой  $m = 1$ ,  $e = 1$ ,  $\hbar = 1$ .

Нас будет интересовать только состояния, принадлежащие дискретному спектру энергии, который имеет место при  $E < 0$ . Для отыскания решения уравнения (4.22) поступаем стандартным образом, производя замену энергии (являющейся параметром) и переменной согласно равенствам

$$n = \frac{1}{\sqrt{-2E}}, \quad \rho = \frac{2r}{n}. \quad (4.23)$$

После этого уравнение преобразуется к виду

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \left[ -\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \chi = 0. \quad (4.24)$$

Физически приемлемые решения, не обращающиеся в бесконечность на границах интервала значений переменной  $\rho$  (при  $\rho \rightarrow 0$  и  $\rho \rightarrow \infty$ ), выражаются формулой

$$\chi = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} u(\rho). \quad (4.25)$$

Функции  $u(x) = L_q^p(x)$ , где  $p = 2l + 1$ ,  $q = n + l$ , с точностью до постоянного множителя совпадают с *обобщенными полиномами Лагерра*, которые только и удовлетворяют необходимым условиям на бесконечности. Некоторые из этих полиномов приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4. Полиномы Лагерра  $L_{n+l}^{2l+1}(x)$  для первых значений квантовых чисел  $l$  и  $n$ .

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
$n = 1$	$L_1^1 = -1$		
$n = 2$	$L_2^1 = -2(2 - x)$	$L_3^3 = -6$	
$n = 3$	$L_3^1 = -3(6 - 6x + x^2)$	$L_4^3 = -24(4 - x)$	$L_5^5 = -120$

Из математических свойств функций  $u$  можно заключить, что введенный ранее параметр  $n$  должен быть натуральным числом, принимающим значения

$$n = l + 1, l + 2, \dots \quad (4.26)$$

Тогда согласно с определением (4.23) для возможных значений энергии получаем

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.27)$$

В обычных единицах энергии эта формула имеет вид

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}. \quad (4.28)$$

Число  $n$  называется *главным квантовым числом*. Специфика кулоновского поля заключается в том, что энергия частицы в нем зависит только от этого числа и *не зависит* от орбитального квантового числа  $l$ . Как следует из (4.26), при заданном  $n$  число  $l$  может принимать значения

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (4.29)$$

Всего имеется  $n$  значений. Таким образом, уровни энергии в кулоновском поле *вырождены в большей степени*, чем того требует сферическая симметрия поля. Мы знаем, что последний фактор обуславливает вырождение каждого уровня по проекциям момента с кратностью  $2l + 1$ . Стало быть, кратность вырождения  $n$ -го уровня энергии равна

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (4.30)$$

Указанное выше дополнительное вырождение уровней энергии является примером *случайного вырождения*. В классической механике этому особому свойству кулоновского поля соответствует факт движения частицы по замкнутым орбитам. Из формулы (4.28) следует общий характер дискретного энергетического спектра (рис. 4.6). Легко видеть, что между *основным* уровнем с энергией  $E_1 = -1/2$  (в кулоновских еди-



ницах)<sup>23</sup> и уровнем  $E = 0$ , с которого начинается сплошной спектр, имеется бесконечное множество уровней, все более сгущающихся с ростом энергии. При  $n \rightarrow \infty$  промежуток между соседними уровнями стремиться к нулю, так что имеет место плавный переход в непрерывный спектр.

При изложении общего случая движения частицы в центральном поле было введено радиальное квантовое число  $n_r$ ,<sup>24</sup> нумерующее уровни энергии при заданном  $l$ . Разумеется, это число существует и в случае кулоновского поля, и равно  $n - l - 1$ . Но из-за случайного вырождения одной и той же энергии могут отвечать несколько чисел  $n_r$  из наборов, соответствующих различным  $l$ . Все это наглядно видно из диаграммы, представленной на рис. 4.7. С правой стороны черты, изображающей уровни энергии,

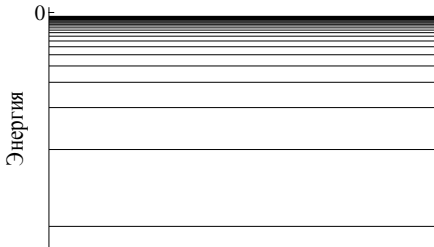


Рис. 4.6.

проставлена вырожденность по магнитному числу  $m$ . Сложение этих чисел для всех уровней с данной энергией дает полную вырожденность уровня. Так, уровень с  $n = 3$  вырожден с кратностью 9 в соответствии с формулой (4.30).

Вид волновых функций стационарных состояний дается формулой (4.25), в которой  $u = L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ . Переходя от функции  $\chi(\rho)$  к функции  $R(\rho) = \chi(\rho)/\rho$  и возвращаясь к переменной  $r$  согласно определению (4.23), находим окончательно радиальную волновую функцию частицы в кулоновском поле:

$$R_{nl} = A_{nl} \left( \frac{2r}{n} \right)^l e^{-r/n} L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2r}{n} \right). \quad (4.31)$$

<sup>23</sup> Если рассматриваются состояния с отличным от нуля моментом  $l$ , то спектр энергии согласно формуле (4.26) начинается с главного квантового числа  $n > 1$ . Поэтому наименьшая (при заданном  $l$ ) энергия лежит выше  $-1/2$ .

<sup>24</sup> Напоминаем, что  $n_r$  определяет также число нулей радиальной функции  $R(r)$ , кроме точки  $r = 0$ .

Постоянный коэффициент, определяемый нормировкой, в явном виде выписывать не будем. В табл. 4.5 приведены функции  $R_{nl}$  при некоторых низших значениях главного квантового числа (без нормировочных множителей).

Таблица 4.5. Радиальные функции  $R_{nl}$  для некоторых значений квантовых чисел  $l$  и  $n$  (в кулоновских единицах).

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
$n = 1$	$e^{-r}$		
$n = 2$	$\left(1 - \frac{r}{2}\right)e^{-\frac{r}{2}}$	$re^{-\frac{r}{2}}$	
$n = 3$	$\left(1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2\right)e^{-\frac{r}{3}}$	$r\left(1 - \frac{r}{6}\right)e^{-\frac{r}{3}}$	$r^2e^{-\frac{r}{3}}$

Обратимся к рис. 4.8, на котором показаны графики всех радиальных функций, приведенных в табл. 4.5. Расстояние  $r$  отложено в кулоновских единицах. Для электрона в атоме водорода это боровский радиус  $a_0$ , для водородоподобного атома с зарядовым числом ядра  $Z$  это  $a_0/Z$ . Прежде всего, обратим внимание, что только для  $s$ -состояний (с любым числом  $n$ ) радиальная (а вместе с ней и полная) волновая функция отлична от нуля в самом силовом центре. В классической механике этот случай соответствует движению частицы вдоль прямой, проходящей через центр. Тогда момент импульса равен нулю (как и в квантовом случае), а центр является одной из точек поворота в радиальной части движения. Надо, однако, иметь в виду, что вероятность найти частицу в точке  $r = 0$  определяется квадратом модуля  $|\psi(0)|^2 dV$  полной волновой функции, где  $dV$  — объем шара бесконечно малого радиуса с центром в начале координат. Поскольку объем пропорционален  $(dr)^3$ , то бесконечно малая величина высокого порядка обращает в нуль указанную вероятность. Снова можно усмотреть определенного рода аналогию с классическим случаем: мы знаем, что скорость частицы в точке поворота  $r = 0$  бесконечна, поэтому время пребывания частицы в непосредственной близости к центру стремится к нулю.

Далее нетрудно заметить, что функция  $R(r)$  обращается в нуль (кроме начала координат)  $n - l - 1 = n_r$  раз в соответствии с тем, что радиальное квантовое число  $n_r$  определяет число узлов функции. То есть радиальная функция не имеет узлов в состояниях, для которых орбитальное квантовое число на единицу меньше главного, как например, для состояний  $1s, 2p, 3d, 4f$ . Это же число, которое можно представить в виде  $n_r = (n + l) - (2l + 1)$ , определяет степень полинома  $L_{n+l}^{2l+1}(r)$ . Полная же степень полинома, стоящего в (4.31) перед экспонентой, равна  $l + n_r = n - 1$ .

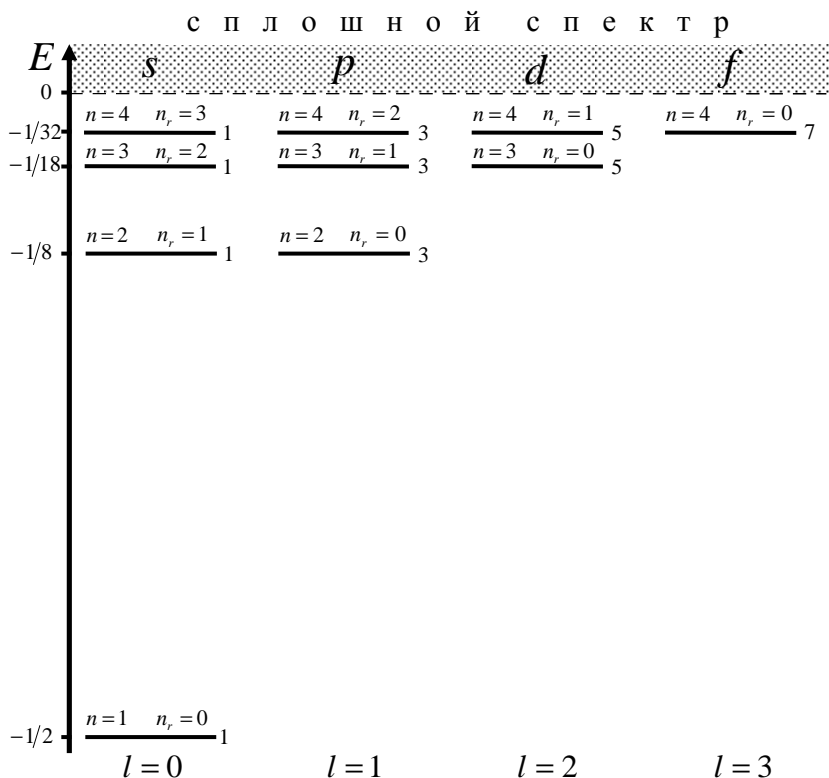


Рис. 4.7.

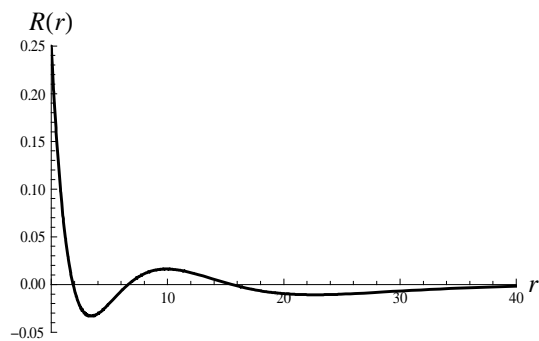
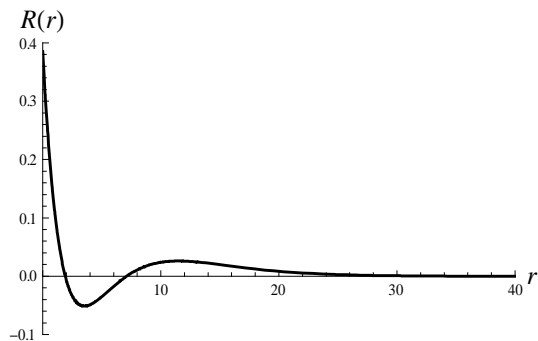
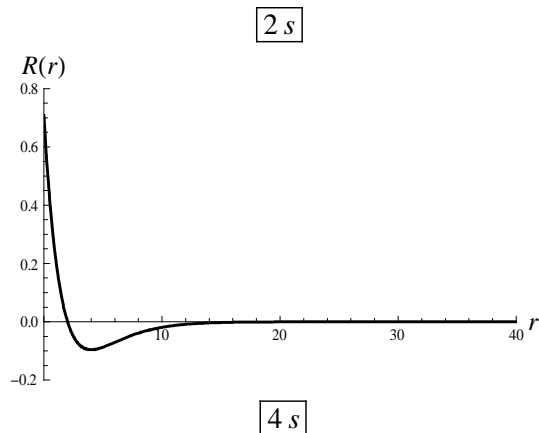
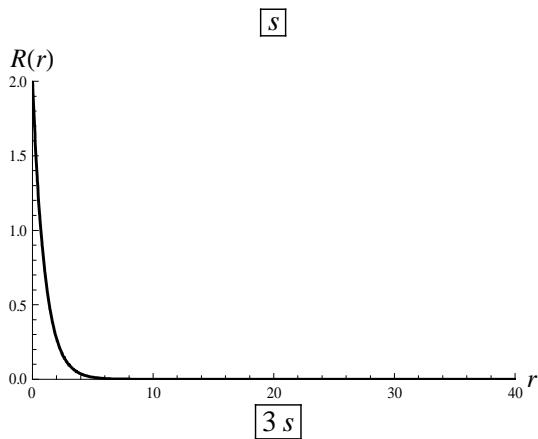


Рис. 4.8а

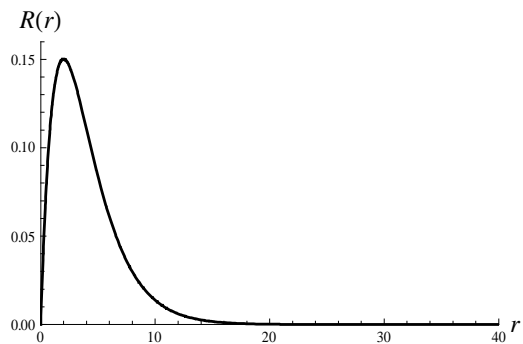
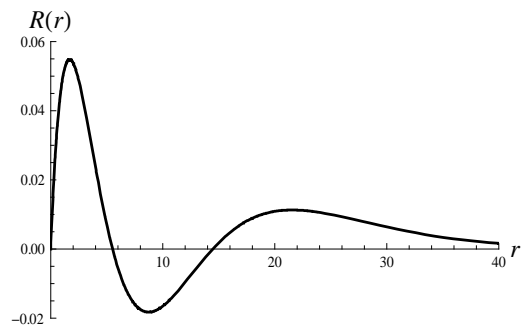
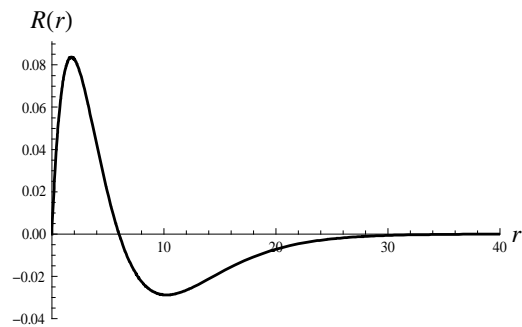
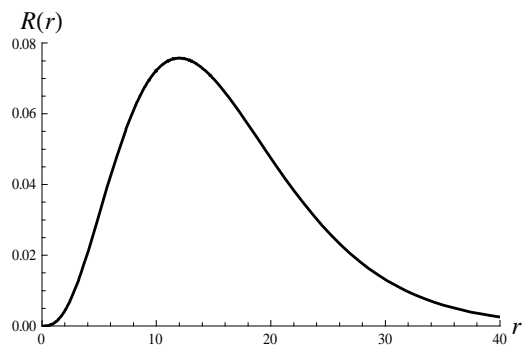
$2 p$  $4 p$  $3 p$  $4 f$ 

Рис. 4.8б

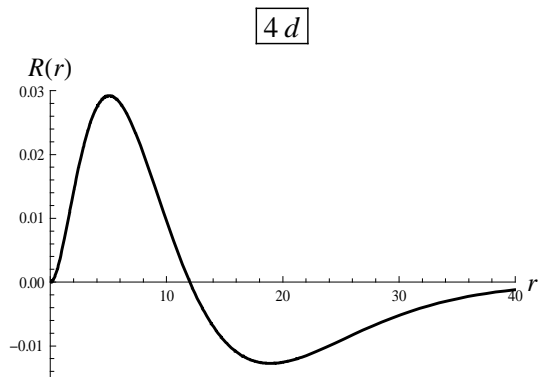
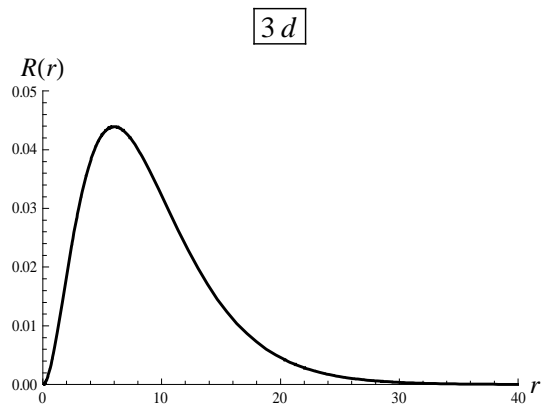


Рис. 4.86

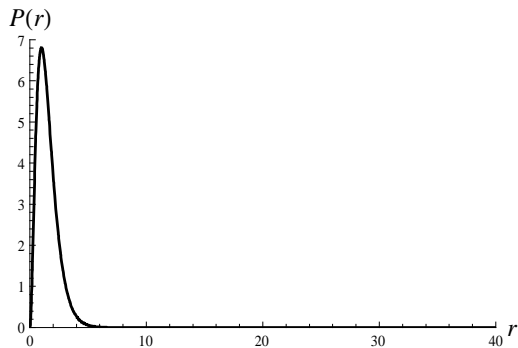
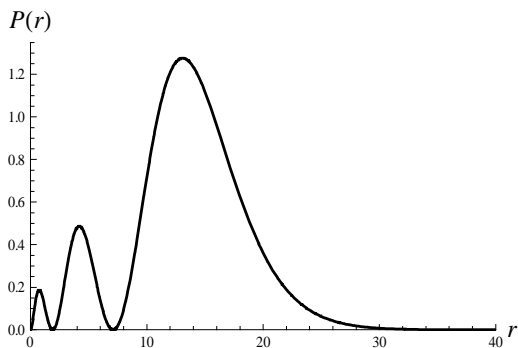
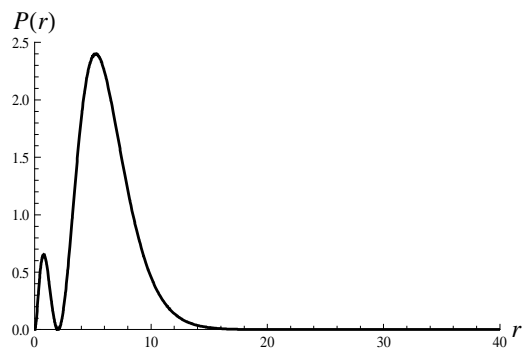
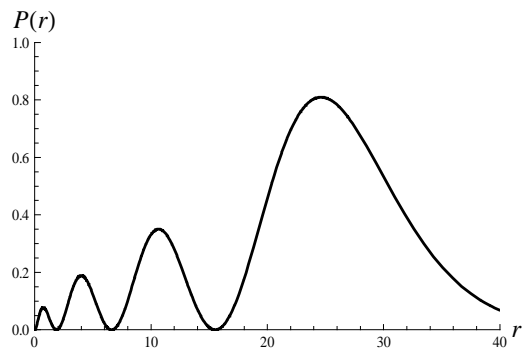
$s$  $3 s$  $2 s$  $4 s$ 

Рис. 4.9a

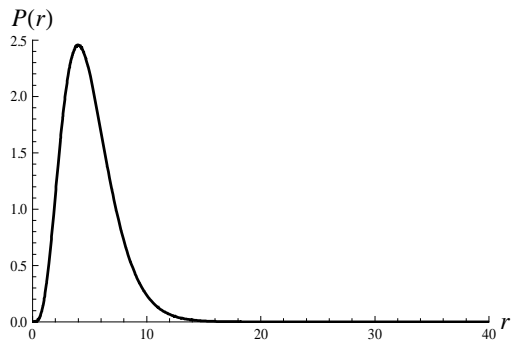
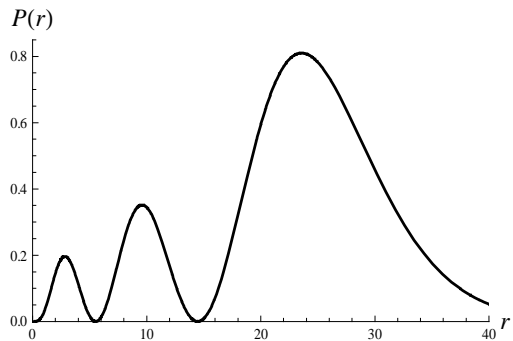
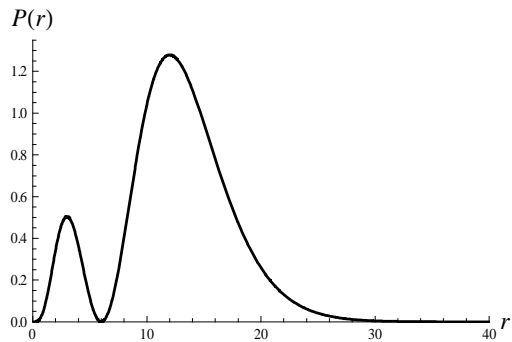
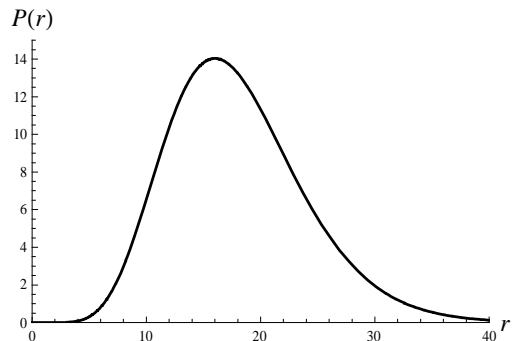
$2 p$  $4 p$  $3 p$  $4 f$ 

Рис. 4.9б



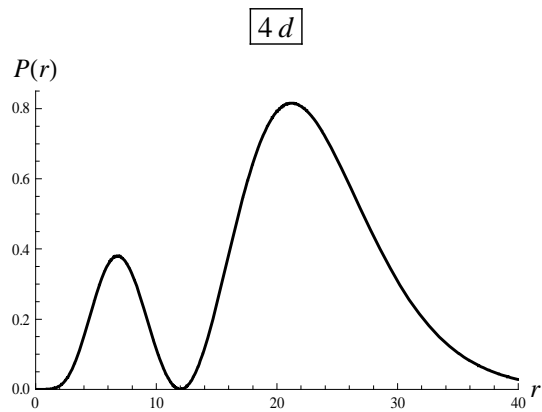
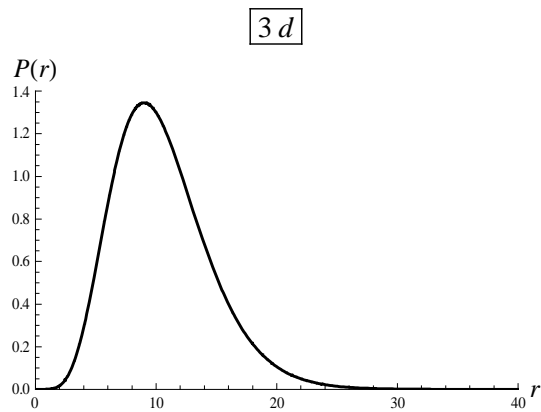


Рис. 4.9б

Очень важной характеристикой (например, при обсуждении вопросов экранирования электронами поля ядра в атомах) является вероятность нахождения частицы на определенном расстоянии от центра. Эта величина пропорциональна объему бесконечно тонкого сферического слоя радиуса  $r$ , равному  $4\pi r^2 dr$ . Поэтому зависимость вероятности от расстояния, называемая *радиальной функцией распределения*, определяется выражением  $4\pi r^2 |\psi|^2 dr = 4\pi r^2 R^2 dr$ . Такие функции  $P_m(r)$ <sup>25</sup> для тех же состояний, что даны в табл. 4.5, представлены на рис. 4.9. Как можно видеть,  $P(r)$  принимает нулевое значение в начале координат даже для  $s$ -состояний в соответствии со сделанным ранее замечанием.

Поскольку радиальные функции распределения асимметричны, то вычисляемые с их помощью средние значения различных степеней  $r$  различны<sup>26</sup>. Вообще, для вычисления среднего значения некоторой физической величины  $f$  в состоянии с квантовыми числами  $n$  и  $l$  надо взять интеграл

$$\overline{f} = \int_0^{\infty} f(r) r^2 R_m(r) dr. \quad (4.32)$$

Наиболее важными величинами, которые могут использоваться в приложениях, являются среднее расстояние частицы от центра, среднее значение квадрата расстояния и др. Величина  $\overline{r^{-1}}$  требуется, например, для вычисления средней потенциальной энергии электрона в поле ядра. В некоторых вопросах может понадобиться средняя сила, действующая на частицу в кулоновском поле, тогда представляет интерес величина  $\overline{r^{-2}}$ . Ниже приведены результаты усреднения упомянутых степеней  $r$ :

$$\begin{aligned} \overline{r} &= \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)], & \overline{r^2} &= \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \\ \overline{r^{-1}} &= \frac{1}{n^2}, & \overline{r^{-2}} &= \frac{1}{n^3 \left( l + \frac{1}{2} \right)}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

---

<sup>25</sup> Не смешивать, несмотря на обозначение одной буквой, с полиномами Лежандра.

<sup>26</sup> В математической статистике такие величины называются *моментами распределения*.

Из этих формул следует, например, что в основном состоянии атома водорода ( $Z = 1$ ,  $n = 1$ ,  $l = 0$ ) среднее расстояние электрона от ядра равно  $3/2$ , т. е. *полутора* радиусам Бора. Это значение интересно сравнить с *наиболее вероятным* расстоянием, которое можно получить приравнением к нулю производной  $P'_{10}(r) = 0$ . Оно оказывается равным 1, т. е. *одному* боровскому радиусу. Отметим, что как для расстояния, так и для его квадрата средние значения уменьшаются с ростом числа  $l$ . То есть, в состояниях с фиксированной энергией электрон в среднем сосредоточен ближе к ядру при большей величине момента импульса. Это достаточно наглядно видно, например, из сравнения радиальных функций распределения для состояний  $3s$  и  $3d$ . Основной максимум в  $3s$ -состоянии расположен заметно дальше от ядра, чем (единственный) максимум в  $3d$ -состоянии. Поэтому, несмотря на наличие более глубоких (но менее высоких) максимумов, в состоянии  $3d$  электронное облако в среднем сильнее прижато к ядру.

Средняя величина обратного расстояния в (4.33) с точностью до знака равна средней потенциальной энергии  $U$  электрона и вообще не зависит от орбитального момента. Это связано с тем, что полная энергия  $E$ , имеющая точное значение, также не зависит от  $l$ . Для состояния с любым  $n$  можем записать  $\bar{T} = E - \bar{U}$ , где  $T$  – кинетическая энергия. Энергии  $U$  и  $T$  не являются собственными величинами оператора Гамильтона и не имеют определенных значений в стационарных состояниях. Но для средних значений имеет место *теорема вириала*, согласно которой  $\bar{U} = -2\bar{T}$ . Подставляя сюда  $\bar{T}$ , получаем  $\bar{U} = 2E = -1/n^2$ .

Геометрические свойства водородоподобных орбиталей полезно сопоставить с характером классических траекторий частицы в кулоновском поле. Как известно, при  $E < 0$  частица движется по эллипсу, одним из фокусов которого является силовой центр. На рис. 4.10 *а, б* изображены примеры траекторий при некоторых значениях энергии и момента, разрешенных квантовой механикой в соответствии с правилом (4.29). На первом рисунке зафиксирована энергия ( $n = 4$ ), на втором – момент импульса ( $l = 1$ ). Описанную выше тенденцию, касающуюся пространственного поведения электронной плотности в зависимости от числа  $l$ , можно проследить, рассматривая классические траектории с одинаковой энергией (рис. 4.10*а*). В самом деле, траектории с большим моментом менее вытянуты (имеют меньший эксцентриситет) и максимальное расстояние от центра для них меньше. Поэтому, хотя точка

перигелия находится ближе к центру при малом моменте, частица большее время проводит вдали от центра при больших моментах. При этом надо принять во внимание, что скорость частицы минимальна в противоположной стороне от перигелия, а сам перигелий проходит наиболее быстро. Обратим также внимание, что среди приведенных траекторий отсутствует окружность. Дело в том, что квантовые уровни энергии  $(-1/2n^2)$  всегда лежат выше  $(U_{\text{эфф}})_{\text{min}}$ , в то время как классическое движение по окружности имеет место при  $E = (U_{\text{эфф}})_{\text{min}}$ . Эксцентриситет траектории будет стремиться к нулю при очень больших  $l$  и  $n$ , что, как мы знаем, является признаком квазиклассического движения. Таким образом, классическому движению по *окружности* могут соответствовать только высоковозбужденные квантовые состояния.

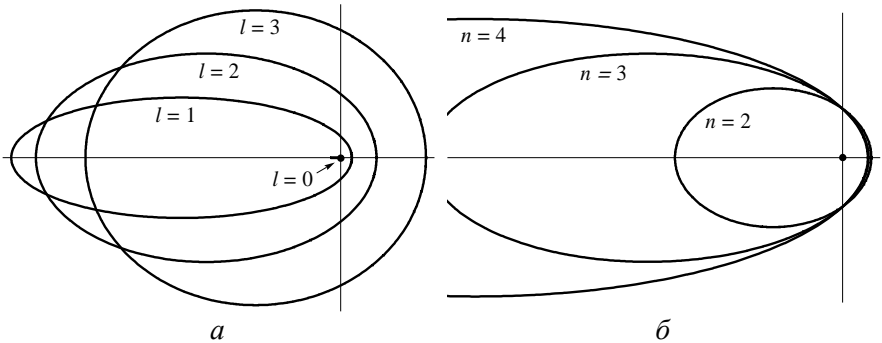


Рис. 4.10

В этой связи важно отметить, что расстояния от ядра, на которых в атоме водорода с наибольшей вероятностью можно обнаружить электрон, соответствуют радиусам боровских орбит ( $a_0, 4a_0, 9a_0, 16a_0, \dots$ ) *только* для состояний с наибольшим (при заданном  $n$ ) значением орбитального числа  $l = n - 1$ . Это те самые состояния ( $1s, 2p, 3d, 4f, \dots$ ), для которых радиальная функция распределения имеет *единственный* максимум, а функция  $R(r)$  не имеет узлов. Как видно на рис. 4.10а, при классическом движении это отвечает наименее вытянутым орбитам, т. е. эллиптическим траекториям с наименьшим эксцентриситетом.

### 4.3. Карты электронной плотности

Ранее говорилось о невозможности пространственного изображения орбитали, в котором была бы одновременно видна как угловая, так и

радиальная структура волновой функции. Частично данная задача решается построением сечений теми или иными плоскостями, дающих весьма наглядное представление о распределении плотности вероятности, а значит и электронной плотности. На рис. 4.11 показаны такие сечения для некоторых водородоподобных орбиталей. Выпишем выражения для волновых функций, которые использовались для построения контурных графиков (с учетом нормировочных множителей):

$$a) \quad \psi(3s) = \frac{1}{3\sqrt{3}\pi} e^{-\frac{r}{3}} \cdot \left(1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2\right)$$

$$б) \quad \psi(3p_z) = \frac{4}{27\sqrt{2}\pi} e^{-\frac{r}{3}} \cdot \left(1 - \frac{1}{6}r\right) \cdot z$$

$$в) \quad \psi(3d_{z^2}) = \frac{1}{81\sqrt{6}\pi} e^{-\frac{r}{3}} \cdot (3z^2 - r^2)$$

$$г) \quad \psi(3d_{xz}) = \frac{2}{81\sqrt{2}\pi} e^{-\frac{r}{3}} \cdot \left(1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2\right) \cdot xz$$

$$д) \quad \psi(3d_{x^2-z^2}) = \frac{1}{81\sqrt{2}\pi} e^{-\frac{r}{3}} \cdot (x^2 - z^2)$$

Величины с размерностью длины взяты в единицах  $a_0$ . Во всех случаях брались сечения плоскостью XZ, так что в формулах  $r^2 = x^2 + z^2$  ( $y = 0$ ). Эти формулы легко можно составить, перемножая угловые и радиальные части орбиталей, приведенные в табл. 4.3 и 4.5. Напомним, что для получения плотности вероятности надо брать не саму волновую функцию, а квадрат ее модуля. Для вещественных орбиталей эта операция сводится просто к возведению функции в квадрат.

Сферически симметричное распределение электронной плотности, совпадающее с симметрией силового поля, в котором движется электрон, имеется только в  $s$ -состоянии. Но во всех случаях в распределении присутствует *центр симметрии* в точке нахождения ядра, означающий симметрию по отношению к операции инверсии. Это отражает тот факт, что орбитали обладают определенной четностью (см. с. 57–58).



#### 4.4. Водородоподобная частица с учетом спина электрона

В данном разделе изложенный выше материал дополнен некоторыми сведениями, учитывающими наличие у электрона спина  $s = 1/2$ . Если целиком оставаться в рамках нерелятивистской квантовой механики, то к трем квантовым числам, связанным с пространственным движением, добавляется еще одно число  $m_s$ , характеризующее проекцию  $s_z$  спинового момента на ось Z. То есть состояние электрона полностью характеризуется *четырьмя* квантовыми числами  $n, l, m_l, m_s$ . Последняя характеристика называется *спиновым магнитным квантовым числом*. Оно имеет всего два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ . Напомним, что в указанном приближении энергия электрона зависит только от главного квантового числа  $n$ .

В релятивистском случае стационарные состояния электрона также характеризуются сохраняющейся энергией  $E$ . Что касается момента, то при наличии у частицы спина положение меняется. Поступательное движение электрона и его спин являются источником магнитного поля, посредством которого эти два вида движения влияют друг на друга, приводя к зависимости уровней энергии от взаимной ориентации орбитального и спинового момента. Об этом влиянии говорят как о *спин-орбитальном взаимодействии*. Как следствие, абсолютные величины спина ( $s$ ) и орбитального момента электрона ( $l$ ) не сохраняются по отдельности. Точно сохраняющейся величиной остается (благодаря сферической симметрии поля) только полный момент электрона, точнее его абсолютная величина  $j$ , а также проекция  $j_z = m_j$ , которая может принимать  $2j + 1$  значение. Поэтому числа  $l$  и  $s$  перестают играть роль «настоящих» квантовых чисел. Однако релятивистские эффекты, как правило, малы, так что их можно учитывать в качестве возмущения. В этих условиях наряду с точным сохранением момента  $j$  *приблизительно* сохраняется также абсолютные величины спина ( $s$ ) и орбитального момента электрона ( $l$ ) по отдельности. Поскольку спин электрона равен  $1/2$ , то возможные (при  $l \neq 0$ ) значения полного момента  $j$ , следующие из правила сложения, сводятся к двум:  $l + 1/2$  и  $l - 1/2$ . Для того, чтобы различать состояния с различными  $j$ , к обычному спектроскопическому символу (см. раздел 4.1) добавляется справа нижний индекс, указывающий значение данного числа, например  $3d_{5/2}$ .

Благодаря малости спин-орбитального взаимодействия по сравнению с кулоновским притяжением к ядру оно приводит к весьма незначительному сдвигу уровней энергии электрона. Качественное измене-

ние в спектре заключается в частичном снятии вырождения уровней. По той же причине это проявляется в виде слабого расщепления ранее вырожденных уровней, которое называется *тонкой структурой* энергетического спектра.

Ниже мы приведем конечные результаты, получающиеся из решения релятивистского волнового уравнения для электрона в кулоновском поле ядра с зарядовым числом  $Z$ , которое заменяет собой уравнение Шредингера и носит название *уравнения Дирака*. Заметим при этом, что отличия от нерелятивистского результата возникают не только по причине спин-орбитального взаимодействия, но и вследствие релятивистской зависимости кинетической энергии от импульса ( $c$  – скорость света):

$$E = c\sqrt{\vec{p}^2 + m^2 c^2} - mc^2.$$

Это выражение переходит в классическое  $p^2/2m$  при  $v/c \rightarrow 0$ <sup>27</sup>. Расщепление уровней, впрочем, происходит только благодаря спин-орбитальному взаимодействию.

Оказывается, что при  $v/c \ll 1$  релятивистские поправки приводят следующей формуле для энергии электрона<sup>28</sup>:

$$E_{n,j} = -\frac{m(Z\alpha)^2}{2n^2} \left[ 1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right].$$

Безразмерное число  $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$  представляет собой *постоянную тонкой структуры*. Относительная малость этой величины обуславливает поправочный характер релятивистских эффектов при невысоких скоростях. Сравнение с (4.28) показывает, что второе слагаемое в формуле (1) определяет ту самую поправку, о которой говорилось выше.

<sup>27</sup> В *ультрарелятивистском* случае (при скоростях, близких к скорости света),  $E \approx cp$ , т.е. энергия пропорциональна импульсу, а не его квадрату.

<sup>28</sup> В квантовой электродинамике удобными и принятыми являются единицы измерения, называемые *релятивистскими*. В них  $c = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $e^2 = \alpha = 1/137$ . Ранее (с. 59) вводились атомные единицы, для которых  $c = 137$ ,  $\hbar = 1$ ,  $m = 1$ ,  $e = 1$ . Значение  $\alpha$  от выбора единиц, разумеется, не зависит. Уместно заметить, что постоянную тонкой структуры можно было бы назвать единственной «истинной» фундаментальной константой Природы.



Поскольку она пропорциональна  $\alpha^4$ , то относительный сдвиг уровней (при  $Z = 1$ ) имеет порядок  $\alpha^2$ , т. е. составляет  $10^{-4} - 10^{-5}$ .

Как видно, энергия зависит от чисел  $n$  (по-прежнему это главное квантовое число) и  $j$ . Не будем забывать, что остается еще «хорошее» квантовое число  $l = j \pm 1/2$ , от которого, однако, энергия не зависит, что приводит к неполному снятию вырождения уровней. Чтобы определить последовательность водородных уровней с учетом тонкой структуры выпишем условия для квантовых чисел, вытекающие из требований для физически приемлемых решений уравнения Дирака. Применяя общепринятое обозначение  $\kappa$ , имеем

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

Число  $\kappa$  пробегает все целые значения, *исключая ноль*. Положительные числа отвечают случаю  $j = l - 1/2$ , а отрицательные  $-j = l + 1/2$ . Нетрудно установить, что наибольшее возможное значение  $j$  при заданном  $n$  равно  $j_{\max} = l_{\max} + 1/2 = n - 1 + 1/2 = n - 1/2$ . Уровню энергии с одинаковыми  $n$  и  $j$  отвечают два состояния с орбитальными моментами  $l = j \pm 1/2$ , т. е. уровень дважды вырожден по орбитальному моменту. Если же  $j = j_{\max}$ , то имеется только одно состояние с  $l = j - 1/2$  и уровень не вырожден (от всегда имеющегося вырождения по числу  $m_j$  мы отвлекаемся).

Таким образом, *случайное* вырождение уровней, имеющее место в нерелятивистском случае, снимается не полностью. Уровень с главным квантовым числом  $n$  расщепляется на  $n$  компонент тонкой структуры. Так, при  $n = 2$  без учета спина было  $2^2 = 4$  состояния (см. рис. 4.7). С учетом спина, но без релятивистской поправки число состояний с одинаковой энергией удваивается за счет возможности для каждого электрона иметь проекцию «спин вверх» и «спин вниз», т. е. их становится 8. В релятивистском случае дважды вырожденным (по числу  $l = 0, 1$ ) остается уровень с полным моментом  $j = 1/2$ , которому соответствуют состояния  $2s_{1/2}$  и  $2p_{1/2}$ . Уровень же  $2p_{3/2}$  (с максимально возможным  $j$ ) имеет другую энергию. Тонкая структура представляет собой в данном случае *дублет*. Легко подсчитать, что с учетом вырождения уровней по ориентации полного момента в пространстве  $(2j + 1)$  общее число состояний равно  $2 + 2 + 4 = 8$ , как и должно быть. Диаграмма уровней, включающая состояния до  $n = 4$  включительно показана на рис. 4.12. Рисунки выполнены не в масштабе, но относительное расположение

уровней отражено правильно. Полезно его сопоставить с диаграммой для нерелятивистского случая (рис. 4.7).

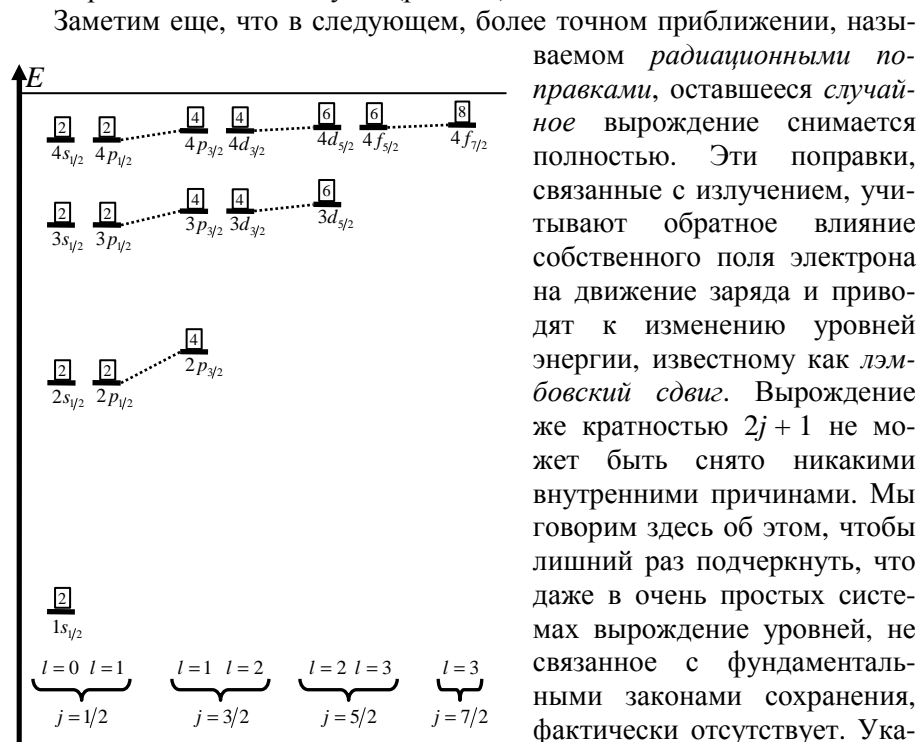


Рис. 4.12.

учения спектра энергии сложных (макроскопических) систем, встречающихся в статистической термодинамике.

#### 4.5. Стационарные состояния атома водорода с несимметричным распределением электронной плотности

Уже говорилось, что в нерелятивистском случае энергия уровней водородоподобного атома зависит только от одного главного квантового числа  $n$ . При определенном значении  $n$  все состояния, отличающиеся орбитальным квантовым числом  $l$ , имеют одинаковую энергию, что называют случайным вырождением. Эта особенность связана с тем, что кулоновское поле обладает дополнительным свойством симметрии по-

мимо сферической симметрии, обеспечивающей инвариантность гамильтониана электрона по отношению к любым поворотам системы координат с центром в точке нахождения ядра.

В классической механике указанное выше свойство заключается в наличии специфического *однозначного* интеграла движения в добавле-

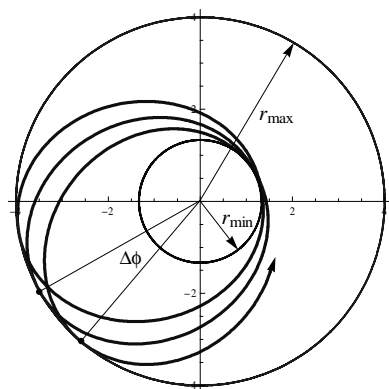


Рис. 4.13.

ние к энергии и моменту импульса. Дополнительная сохраняющаяся величина представляет собой вектор  $\vec{A}$ , лежащий в плоскости движения частицы и направленный из фокуса траектории (эллипса, гиперболы или параболы) к перигелию. Благодаря постоянству вектора точка перигелия неподвижна в пространстве, что и обуславливает замыкание траектории при финитном движении (по эллипсу). Сказанное относится к механике Ньютона. Механика теории относительности точнее, чем ньютоновская; в ней

имеет место зависимость инертной массы частицы от скорости и благодаря этой зависимости вектор  $\vec{A}$  перестает быть интегралом движения. В результате траектория будет выписывать «розетку», изображенную на рис. 4.13; при этом перигелий постоянно смещается на угол  $\Delta\phi$  при каждом обороте.<sup>29</sup> За бесконечное время траектория плотно покрывает кольцо с внутренним радиусом  $r_{\min}$  и внешним радиусом  $r_{\max}$ . Те же самые эффекты будут иметь место и в нерелятивистском случае, если поле сил отклоняется от закона обратных квадратов  $1/r^2$ .

В квантовой механике вектору  $\vec{A}$  отвечает оператор  $\hat{A}$ , коммутативный с гамильтонианом, что на квантовом языке означает наличие еще одной сохраняющейся величины. Операторы же компонент вектора  $\hat{A}_i$  ( $i = x, y, z$ ) коммутативны с операторами соответствующих проекций момента  $\hat{l}_i$ , но не коммутативны с оператором квадрата момента

<sup>29</sup> В свое время наблюдение смещения перигелия Меркурия (наиболее близкой к Солнцу планеты) послужило одним из подтверждений теории относительности Эйнштейна.

$\hat{l}^2$ , а также между собой. Но появление дополнительной сохраняющейся физической величины, не измеримой одновременно с другими сохраняющимися величинами, приводит к дополнительному вырождению уровней энергии. Если в классическом случае учет релятивистских эффектов делает траекторию частицы незамкнутой, то в квантовом случае он ведет к снятию случайного вырождения, хотя и неполному, на что было указано в предыдущем разделе (4.4).

Случайное вырождение в атоме водорода позволяет рассматривать стационарные состояния, являющиеся комбинацией состояний с различными числами  $l$ . Рассмотрим линейную комбинацию двух состояний с различными энергиями, например

$$\psi = c_1\psi(1s) + c_2\psi(2p_z).$$

Согласно принципу суперпозиции это есть возможное состояние электрона в водородоподобном атоме. Но оно не является стационарным, т. е. не отвечает определенной энергии: при измерении будет обнаружена либо энергия  $E_{1s}$ , либо  $E_{2p}$  с вероятностью  $|c_1|^2$  и  $|c_2|^2$  соответственно. Если же построить линейную комбинацию вида

$$\psi = c_1\psi(2s) + c_2\psi(2p_z), \quad (4.34)$$

то благодаря случайному вырождению уровня энергии с  $n = 2$  вновь образованное состояние остается стационарным. В то же время в этом состоянии нет определенного значения квадрата момента импульса, т. е. оно более не характеризуется одним значением квантового числа  $l$ ,<sup>30</sup> а значит, не обладает определенной четностью. Как следствие, волновая функция теряет свойство симметрии по отношению к инверсии координат.

На рис. 4.14 представлена карта электронной плотности для состояния вида (4.34) с равными коэффициентами  $1/\sqrt{2}$ . Приведем явное выражение волновой функции для этого случая (в единицах  $a_0$ ):

$$\psi_1^1 = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \cdot e^{-\frac{r}{2}} \cdot \left( \frac{r+z}{2} - 1 \right). \quad (4.35)$$

---

<sup>30</sup> Другими, словами волновая функция (4.34) не является собственной функцией оператора квадрата момента импульса  $\hat{l}^2$ .

Эта функция имеет единственную узловую поверхность<sup>31</sup>, описываемую уравнением  $r + z = 2$ , которая является параболоидом с осью симметрии Z. Из рисунка видно, что распределение электронной плотности не является центрально-симметричным, как было для собственных состояний момента. Поэтому среднее положение электрона не совпадает с ядром, находясь от него на расстоянии  $\bar{z} = 3a_0$ .

Если построить функцию с коэффициентами, равными по величине, но противоположными по знаку

$$\psi_2^I = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi(2s) - \frac{1}{\sqrt{2}} c_2 \psi(2p_z), \quad (4.36)$$

то она будет ортогональна (см. с. 26) предыдущей функции, а электронная плотность будет локализована в противоположном направлении оси Z. Функции (4.35) и (4.36) переходят друг в друга при повороте на угол  $180^\circ$  в плоскости XZ. Рассмотрим еще два примера.

Суперпозиция  $2s$ - и  $2p_z$ -состояний с коэффициентами, находящимися в отношении  $1:\sqrt{2}$ , отвечает следующей волновой функции:

$$\psi_1^{\Pi} = \sqrt{\frac{1}{3}} \psi(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi(2p_z). \quad (4.37)$$

Для этого случая распределение электронной плотности также симметрично относительно оси Z. Два других состояния, ортогональные (4.37) и друг другу, получаются суперпозицией  $2s$ -,  $2p_z$ - и  $2p_x$ -состояний. Их волновые функции имеют вид

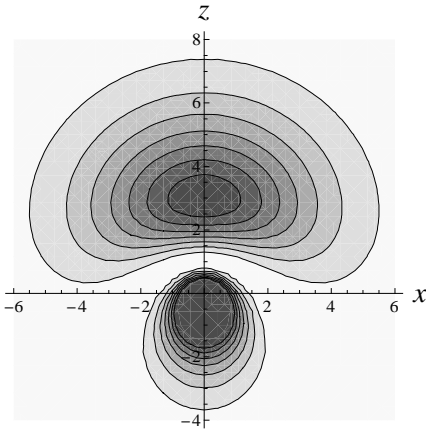


Рис. 4.14. Пример стационарного состояния в атоме водорода со смещенным распределением электронной плотности. Состояние является суперпозицией  $2s$ - и  $2p_z$ -состояний с равными коэффициентами.

<sup>31</sup> Геометрическое место точек, в которых функция обращается в нуль.

$$\Psi_{2,3}^{\text{II}} = \sqrt{\frac{1}{3}}\Psi(2s) - \sqrt{\frac{1}{6}}\Psi(2p_z) \pm \sqrt{\frac{1}{2}}\Psi(2p_x). \quad (4.38)$$

Три волновые функции (4.37) и (4.38) переходят друг в друга при повороте на угол  $120^\circ$  в плоскости XZ. Другими словами, для данного набора состояний распределение электронной плотности локализовано в направлениях вершин правильного *треугольника*.

Наконец, взяв коэффициенты в суперпозиции состояний  $2s$  и  $2p_z$  в отношении  $1 : \sqrt{3}$ , получим волновую функцию

$$\Psi_1^{\text{III}} = \sqrt{\frac{1}{2}}\Psi(2s) + \sqrt{\frac{3}{4}}\Psi(2p_z). \quad (4.39)$$

Функции (4.35), (4.37) и (4.39) имеют одинаковую симметрию относительно оси Z и одинаковую форму, но параболоиды, представляющие узловые поверхности, отличаются для них последовательно увеличивающейся шириной. Средние положения электрона по оси Z отстоят от ядра на расстояния  $3a_0$ ,  $2.83a_0$  и  $2.60a_0$  соответственно. Комбинируя уже четыре состояния,  $2s$ ,  $2p_z$ ,  $2p_x$  и  $2p_y$ , можно получить еще три состояния, ортогональные друг другу и (4.39):

$$\begin{aligned} \Psi_2^{\text{III}} &= \frac{1}{2}\Psi(2s) - \sqrt{\frac{1}{12}}\Psi(2p_z) + \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi(2p_x), \\ \Psi_{3,4}^{\text{III}} &= \frac{1}{2}\Psi(2s) - \sqrt{\frac{1}{12}}\Psi(2p_z) - \sqrt{\frac{1}{6}}\Psi(2p_x) \pm \sqrt{\frac{1}{2}}\Psi(2p_y). \end{aligned} \quad (4.40)$$

Электронные плотности, отвечающие этим четырем состояниям, имеют оси симметрии, проходящие через вершины правильного *тетраэдра* с центром в начале координат, т. е. в ядре.

Состояния электрона (орбитали) с нецентрально-симметричным распределением электронной плотности играют важную роль в квантово-механической теории химической связи. В особенности это важно в вопросах, где изучается *направленность* химических связей, в частности, в концепции *гибридизации* атомных орбиталей.