

Приложение 1. Эрмитовы операторы.

С математической точки зрения набор всевозможных волновых функций, описывающих различные состояния частицы, образует линейное пространство $\{\Phi\}$, а операторы физических величин есть линейные операторы, действующие в этом пространстве и преобразующие по некоторому закону элементы (векторы) этого пространства

$$\psi = \hat{A}\phi, \quad (\text{П1.1})$$

причем $\psi, \phi \in \{\Phi\}$.

В линейном пространстве задано скалярное произведение двух векторов ψ и ϕ , определяемое следующим образом

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int \psi^*(x) \phi(x) dx. \quad (\text{П1.2})$$

Очевидно, введенное нами скалярное произведение удовлетворяет следующим требованиям:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &\geq 0, \text{ причем знак равенства достигается только для } \psi \equiv 0, \\ \langle \psi | \phi \rangle &= \langle \phi | \psi \rangle^*. \end{aligned} \quad (\text{П1.3})$$

Два вектора называются ортогональными, если $\langle \psi | \phi \rangle = 0$.

Заметим, что с учетом определения (П1.2) условие нормировки волновой функции и выражение для определения среднего значения наблюдаемой физической величины могут быть записаны в виде:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (\text{П1.4})$$

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle. \quad (\text{П1.5})$$

Введем понятие оператора \hat{A}^+ , сопряженного оператору \hat{A} , с помощью следующего соотношения:

$$\langle \hat{A}^+ \phi | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{A} \psi \rangle. \quad (\text{П1.6})$$

Оператор \hat{A} , для которого $\hat{A}^+ = \hat{A}$, называется самосопряженным, или эрмитовым оператором.

Докажем теперь следующее утверждение: *Операторы физических величин являются эрмитовыми.*

Справедливость этого утверждения следует из следующих рассуждений. Измеряемые эксперименте физические величины могут принимать только действительные значения. Поэтому

$$\langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle^*. \quad (\text{П1.7})$$

С другой стороны, из (П1.3) имеем

$$\langle \psi | \hat{A} \psi \rangle^* = \langle A \psi | \psi \rangle. \quad (\text{П1.8})$$

Сравнивая (П1.7) и (П1.8), находим

$$\langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \psi \rangle,$$

т.е. $\hat{A} = \hat{A}^+$.

Иногда в квантовой механике рассматриваются и неэрмитовы операторы. Однако, можно утверждать, что такому оператору не может быть поставлена в соответствие измеряемая физическая величина.

Приложение 2. Прохождение потока частиц через прямоугольный потенциальный барьер.

Рассмотрим задачу о прохождении потока частиц с энергией E через прямоугольный потенциальный барьер высотой V_0 и шириной a (см. рис.П.1).

Рассмотрим сначала состояние свободной частицы в виде плоской волны де Бройля.

$$\psi(x) = A \exp(ikx). \quad (\text{П2.1})$$

Вычисление плотности тока вероятности для состояния (П2.1) дает

$$j = |A|^2 \frac{\hbar k}{m} = |A|^2 v. \quad (\text{П2.2})$$

Полученное соотношение позволяет интерпретировать состояние (П2.1) как состояние, описывающее поток частиц движущихся в положительном направлении оси x со скоростью $v = \hbar k/m$ и с плотностью частиц в потоке (в одномерном случае - числом частиц на единицу длины), равной $|A|^2$. Аналогичное вычисление плотности тока вероятности для состояния

$$\psi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx) \quad (\text{П2.3})$$

дает

$$j = |A|^2 v - |B|^2 v. \quad (\text{П2.4})$$

В данном случае можно, очевидно, говорить о состоянии, описывающем встречные потоки частиц, причем величины $|A|^2$ и $|B|^2$ определяют плотности частиц в потоке.

Перейдем теперь к задаче о туннелировании через прямоугольный потенциальный барьер. Запишем стационарное уравнение Шредингера в каждой из областей непрерывности потенциала (см. рис.П.1)

$$\begin{aligned} \text{области I, III} \quad & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi, \\ \text{область II} \quad & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V_0 \psi = E \psi. \end{aligned}$$

Мы можем рассмотреть две возможности: $E < V_0$, что соответствует туннелированию через потенциальный барьер, и $E > V_0$, что соответствует надбарьерному движению частицы.

Более подробно остановимся на случае туннелирования. Вводя $k^2 = 2mE/\hbar^2$ и $\kappa^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2$, перепишем уравнение Шредингера в виде:

$$\begin{aligned} \text{области I, III} \quad & \psi'' + k^2 \psi = 0, \\ \text{область II} \quad & \psi'' - \kappa^2 \psi = 0. \end{aligned}$$

Решения этих уравнений запишем в виде

$$\begin{aligned} \text{область I} \quad & \psi_I(x) = A_I \exp(ikx) + B_I \exp(-ikx), \\ \text{область II} \quad & \psi_{II}(x) = A_{II} \exp(-\kappa x) + B_{II} \exp(\kappa x), \\ \text{область III} \quad & \psi_{III}(x) = A_{III} \exp(ikx). \end{aligned} \quad (\text{П2.5})$$

Общее решение (П2.5) означает, что в области I существуют падающий на барьер и отраженный от него потоки частиц. При этом величину падающего потока следует считать

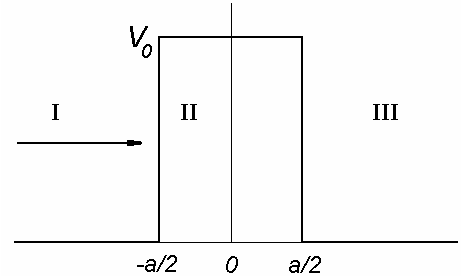


Рис.П.1. Прямоугольный потенциальный барьер.

заданной величиной. Что касается области III, то мы полагаем, что в этой области существует только прошедший через потенциальный барьер поток. Таким образом, мы имеем четыре коэффициента $B_I, A_{II}, B_{II}, A_{III}$ (коэффициент A_I определяет число частиц в падающем потоке и может быть выбран произвольно), для которых из условий непрерывности волновой функции и ее первой производной в точках разрыва потенциала легко получить четыре уравнения.

Вероятности прохождения (туннелирования) частицы через потенциальный барьер D и отражения от него R определим следующим образом

$$D = \frac{j_{tr}}{j_0}, \quad R = \frac{j_{refl}}{j_0}. \quad (\text{П2.6})$$

Здесь j_{tr} и j_{refl} - прошедший и отраженный от потенциального барьера потоки частиц, а j_0 - падающий на барьер поток. Поскольку слева и справа от барьера скорости частиц в рассматриваемом случае одинаковы, из выражения (П2.6) получаем

$$D = \frac{j_{tr}}{j_0} = \frac{|A_{III}|^2}{|A_I|^2}, \quad R = \frac{j_{refl}}{j_0} = \frac{|B_I|^2}{|A_I|^2}, \quad (\text{П2.7})$$

т.е. значения коэффициентов прохождения и отражения определяются в конечном счете амплитудами плоских волн, входящих в выражение (П2.5).

Мы не будем здесь подробно анализировать уравнения для коэффициентов $B_I, A_{II}, B_{II}, A_{III}$, а сразу запишем решение. Для вероятности туннелирования получим:

$$D = \frac{4k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2 sh^2 \kappa a + 4k^2 \kappa^2}. \quad (\text{П2.8})$$

В важном частном случае $\kappa a \gg 1$ имеем $sh(\kappa a) \approx \exp(\kappa a)/2 \gg 1$. Поэтому выражение для вероятности туннелирования можно переписать в виде:

$$D \approx \left(\frac{4k\kappa}{k^2 + \kappa^2} \right)^2 \exp(-2\kappa a). \quad (\text{П2.9})$$

С экспоненциальной точностью имеем:

$$D \sim \exp(-2\kappa a) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} a\right), \quad (\text{П2.10})$$

что совпадает с общей формулой (6.2) для случая потенциального барьера прямоугольной формы.

Приложение 3. Полиномы Эрмита.

Полиномы Эрмита могут быть определены с помощью соотношения

$$H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\xi^2) \frac{d^n}{d\xi^n} \exp(-\xi^2). \quad (\text{П3.1})$$

Они также могут быть определены как коэффициенты разложения в ряд Тейлора функции $\Psi(\xi, t) = \exp(2t\xi - t^2)$:

$$\Psi(\xi, t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{t^n}{n!}. \quad (\text{П3.2})$$

Функция $\Psi(\xi, t)$ называется производящей функцией полиномов Эрмита.

Полиномы Эрмита удовлетворяют следующему дифференциальному уравнению

$$H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + 2nH_n(\xi) = 0. \quad (\text{П3.3})$$

Условие ортогональности полиномов Эрмита

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) \exp(-\xi^2) d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{mn}. \quad (\text{П3.4})$$

Полиномы Эрмита удовлетворяют следующим рекуррентным соотношениям

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi), \quad (\text{П3.5})$$

$$H_n'(\xi) = 2n H_{n-1}(\xi). \quad (\text{П3.6})$$

Первые несколько полиномов Эрмита имеют следующий вид

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, & H_1(\xi) &= 2\xi, & H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2, \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi, & H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12. \end{aligned} \quad (\text{П3.7})$$

Приложение 4. Сферические функции.

Сферические функции могут быть определены как ограниченные решения задачи на собственные значения угловой части оператора Лапласа

$$\Delta_{\theta\varphi} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) + \lambda Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = 0. \quad (\text{П4.1})$$

Здесь $\lambda = \ell(\ell+1)$ - собственное значение, ℓ - любое целое неотрицательное число, т.е. $\ell = 0, 1, 2, \dots$, а m пробегает целочисленный набор значений от $-\ell$ до ℓ : $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$, всего $2\ell + 1$ значений.

Общее представление для $Y_{\ell m}$ имеет следующий вид

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = P_{\ell}^{(m)}(\cos \theta) \exp(im\varphi), \quad (\text{П4.2})$$

где $P_{\ell}^{(m)}(\cos \theta)$ - присоединенный полином Лежандра. В частном случае $m = 0$ присоединенные полиномы превращаются в обычные полиномы Лежандра $P_{\ell}(\cos \theta)$.

Присоединенные полиномы Лежандра $P_{\ell}^{(m)}(x)$ и полиномы Лежандра $P_{\ell}(x)$ определяются следующими выражениями

$$P_{\ell}(x) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \frac{d^{\ell}}{dx^{\ell}} (x^2 - 1)^{\ell}, \quad (\text{П4.3})$$

$$P_{\ell}^{(m)}(x) = (1 - x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_{\ell}(x). \quad (\text{П4.4})$$

Явные выражения для первых нескольких полиномов Лежандра имеют вид:

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \quad P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x). \quad (\text{П4.5})$$

Приведем также явные выражения для первых нескольких сферических функций:

$$\begin{aligned} Y_{00}(\theta, \varphi) &= 1, & Y_{10}(\theta, \varphi) &= \cos \theta, & Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) &= \sin(\theta) \exp(\pm i\varphi), & Y_{2,0}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1), \\ Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) &= \sin(\theta) \cos(\theta) \exp(\pm i\varphi), & Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) &= \sin^2(\theta) \exp(\pm 2i\varphi). \end{aligned} \quad (\text{П4.6})$$

Введенные нами сферические функции удовлетворяют следующему условию нормировки

$$\int Y_{\ell'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi = N_{\ell m} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}. \quad (\text{П4.7})$$

Здесь

$$N_{\ell m} = \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}. \quad (\text{П4.8})$$

В тексте пособия мы будем использовать нормированные на единицу сферические функции, т.е.

$$\int |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1. \quad (\text{П4.9})$$

Такие функции отличаются от введенных ранее умножением на численный множитель $\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}$.

Рекуррентное соотношение для присоединенных полиномов Лежандра

$$xP_{\ell}^{(m)}(x) = \frac{\ell+m}{2\ell+1} P_{\ell-1}^{(m)}(x) + \frac{\ell-m+1}{2\ell+1} P_{\ell+1}^{(m)}(x). \quad (\text{П4.10})$$

Важная формула

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_1} \sum_{\ell, m} \frac{1}{2\ell+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{\ell} Y_{\ell m}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell m}(\theta_2, \varphi_2), & r_1 > r_2, \\ \frac{4\pi}{r_2} \sum_{\ell, m} \frac{1}{2\ell+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{\ell} Y_{\ell m}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell m}(\theta_2, \varphi_2), & r_1 < r_2. \end{cases} \quad (\text{П4.11})$$

Здесь (θ_1, φ_1) и (θ_2, φ_2) полярный и азимутальный углы векторов \vec{r}_1 и \vec{r}_2 .

Приложение 5. Момент количества движения в многоэлектронном атоме.

Рассмотрим гамильтониан двухэлектронного атома с учетом взаимодействия между электронами

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12}, \quad (\text{П5.1})$$

где \hat{H}_1, \hat{H}_2 - одноэлектронные гамильтонианы, учитывающие взаимодействие каждого из электронов с ядром, $\hat{V}_{12} = e^2/r_{12}$ - оператор межэлектронного взаимодействия. Покажем теперь, что оператор квадрата полного орбитального момента системы $\hat{L}^2 = \left(\hat{\ell}_1 + \hat{\ell}_2\right)^2$ коммутирует с оператором Гамильтона (П5.1), то есть в стационарных состояниях системы квадрат полного момента системы имеет точно определенное значение. Для доказательства утверждения нам достаточно убедиться, что коммутатор

$$\left[\hat{L}, \hat{H}\right] = 0. \quad (\text{П5.2})$$

Очевидно, оператор \hat{L} коммутирует с каждым из одночастичных гамильтонианов, входящих в (П5.1). Поэтому нам достаточно удостовериться, что $\left[\hat{L}, 1/r_{12}\right] = 0$. Рассмотрим равенство

$$\left[\hat{L}, f(r_{12}^2)\right] = \left[\hat{\ell}_1, f(r_{12}^2)\right] + \left[\hat{\ell}_2, f(r_{12}^2)\right],$$

где f - произвольная дифференцируемая функция.

Для одной из компонент, например, x - компоненты момента имеем

$$\begin{aligned} [\hat{\ell}_{x1}, f(r_{12}^2)] &= -i \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) f((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2) = \\ &= 2i(y_1 z_2 - z_1 y_2) f'(r_{12}^2) \end{aligned}$$

Из соображений симметрии следует, что

$$[\hat{\ell}_{x2}, f(r_{12}^2)] = -2i(y_1 z_2 - z_1 y_2) f'(r_{12}^2).$$

Объединяя два последних равенства, получаем

$$[\hat{L}_x, f(r_{12}^2)] = 0. \quad (\text{П5.3})$$

Аналогично, получаем, что равенство (П5.3) справедливо и для двух других компонент полного момента, т.е.

$$[\hat{L}, f(r_{12}^2)] = 0.$$

Выбирая $f(\xi) = 1/\sqrt{\xi}$, заключаем, что

$$[\hat{L}, 1/r_{12}] = 0.$$

Поэтому окончательно имеем

$$[\hat{L}, \hat{H}] = 0. \quad (\text{П5.4})$$

Можно также доказать, что в рассматриваемых условиях

$$[\hat{S}, \hat{H}] = 0, \quad (\text{П5.5})$$

где $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$ - оператор полного спинного момента двух электронов.

Оба утверждения (П5.4) и (П5.5) справедливы и для произвольного количества электронов. Поэтому можно утверждать, что в многоэлектронном атоме при учете электростатического взаимодействия между электронами можно найти стационарные состояния с точно определенными значениями орбитального и спинного моментов электронной оболочки. Набор таких состояний образует атомный терм в приближении LS - связи (см. П_11).

Приложение 6. Расчет энергии электростатического взаимодействия двух атомных электронов.

Вычислим кулоновскую энергию взаимодействия двух электронов, находящихся в основном состоянии в гелиоподобном ионе с зарядом Z :

$$\Delta E = \int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2. \quad (\text{П6.1})$$

Используя разложение $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ по сферическим функциям (см. П4.11) и учитывая, что функции s -состояний являются сферически симметричными, а

$$\int Y_{\ell m}(\theta, \varphi) d\Omega = \int Y_{\ell m}(\theta, \varphi) Y_{00}(\theta, \varphi) d\Omega = 0 \quad (\ell \neq 0, m \neq 0),$$

получим, что при интегрировании по угловым координатам первого и второго электрона в сумму по ℓ и m даст ненулевой вклад только слагаемое с $\ell = 0, m = 0$:

$$\Delta E = \frac{Z^6 e^2}{\pi^2 a_0^6} 16\pi^2 \int_0^\infty r_1^2 \exp(-2Zr_1/a_0) dr_1 \left(\int_0^{r_1} \frac{r_2^2}{r_1} \exp(-2Zr_2/a_0) dr_2 + \int_{r_1}^\infty r_2 \exp(-2Zr_2/a_0) dr_2 \right) \\ = \frac{Ze^2}{2a_0} \int_0^\infty \xi_1^2 \exp(-\xi_1) d\xi_1 \left(\int_0^{\xi_1} \frac{\xi_2^2}{\xi_1} \exp(-\xi_2) d\xi_2 + \int_{\xi_1}^\infty \xi_2 \exp(-\xi_2) d\xi_2 \right) = \frac{5Ze^2}{8a_0} = \frac{5}{4} ZRy.$$

Аналогично могут быть вычислены кулоновский и обменный интегралы для возбужденных атомных состояний.

Приложение 7. Электронные термы в конфигурациях np^2 и $npn'p$.

Рассмотрим задачу о построении волновых функций термов конфигураций из двух эквивалентных и двух неэквивалентных p -электронов np^2 и $npn'p$. Полная волновая функция системы может быть представлена в виде произведения пространственной и спиновой волновых функций

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2), \quad (\text{П7.1})$$

причем она должна быть антисимметричной относительно перестановки электронов местами. Это значит, что пространственная часть волновой функции является симметричной, а спиновая - антисимметричной, или, наоборот, пространственная часть - антисимметричной, а спиновая - симметричной:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(\sigma_1, \sigma_2), \quad (\text{П7.2})$$

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(\sigma_1, \sigma_2). \quad (\text{П7.3})$$

Набор спиновых волновых функций с требуемыми свойствами симметрии был построен в Л_11 и имеет следующий вид

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad S=1, \quad M_S=1,$$

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S=1, \quad M_S=0,$$

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = |\downarrow\downarrow\rangle, \quad S=1, \quad M_S=-1,$$

$$\chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S=0, \quad M_S=0,$$

Три симметричных волновых функции образуют набор состояний с суммарным спином $S=1$ и проекцией на выделенную ось z равной $M_S=0, \pm 1$. Антисимметричное состояние, образует синглет, для него $S=0$ и $M_S=0$.

Наша задача теперь из одноэлектронных волновых функций вида $\psi(r) = R_{n_l}(r) Y_{l m}(\theta, \varphi)$ построить пространственные волновые функции двухэлектронной системы с различной симметрией.

Начнем с построения симметричной относительно перестановки электронов местами пространственной волновой функции. Нетрудно видеть, что для $m_1 = m_2 = m$ симметричные волновые функции записываются в виде

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = R_{n_l}(r_1) R_{n_l}(r_2) \cdot Y_{l m}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l m}(\theta_2, \varphi_2), \quad m=0, \pm 1. \quad (\text{П7.4})$$

Кроме того, возможны еще три симметричных состояния, которые построены из функций с $m_1 \neq m_2$. Эти состояния имеют следующий вид

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = R_{n_l}(r_1) R_{n_l}(r_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{l 1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l 0}(\theta_2, \varphi_2) + Y_{l 0}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l 1}(\theta_2, \varphi_2)), \quad (\text{П7.5})$$

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = R_{n1}(r_1)R_{n1}(r_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2) + Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{11}(\theta_2, \varphi_2)), \quad (\text{П.7.6})$$

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = R_{n1}(r_1)R_{n1}(r_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2) + Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2)). \quad (\text{П.7.7})$$

Таким образом, имеется всего шесть симметричных относительно перестановки координат электронов местами функций с величиной суммарной проекции орбитального момента $M = m_1 + m_2$ соответственно равной $M = 0, \pm 2$ (см. (П.7.4)) и $M = 0, \pm 1$ (см. (П.7.5)-(П.7.7)). Поскольку мы имеем состояние с $M = 2$, значит у нас имеется 1D - терм. Это терм включает в себя пять волновых функций с $M = 0, \pm 1, \pm 2$. Остается еще одна волновая функция с $M = 0$. Ее следует отнести к терму 1S .

Справедливость полученного решения может быть проверена непосредственно действием оператора $\hat{L}^2 = \left(\hat{\ell}_1 + \hat{\ell}_2\right)^2$ на построенные волновые функции. Действительно, введем обозначения

$$|L = 2, M = \pm 2\rangle = Y_{1\pm 1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1\pm 1}(\theta_2, \varphi_2), \quad (\text{П.7.8})$$

$$|L = 2, M = \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1\pm 1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2) + Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1\pm 1}(\theta_2, \varphi_2)), \quad (\text{П.7.9})$$

$$|M = 0\rangle_1 = Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2), \quad (\text{П.7.10})$$

$$|M = 0\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2) + Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{11}(\theta_2, \varphi_2)). \quad (\text{П.7.11})$$

Для вычисления результата действия оператора \hat{L}^2 на состояния (П.7.8-11) запишем оператор \hat{L}^2 в виде $\hat{L}^2 = \left(\hat{\ell}_1 + \hat{\ell}_2\right)^2 = \hat{\ell}_1^2 + \hat{\ell}_2^2 + 2(\hat{\ell}_{1x}\hat{\ell}_{2x} + \hat{\ell}_{1y}\hat{\ell}_{2y})$. Прямым вычислением (его можно провести в декартовой системе координат) нетрудно проверить, что функции $|L = 2, M = \pm 2\rangle$ и $|L = 2, M = \pm 1\rangle$ являются собственными функциями оператора \hat{L}^2 , соответствующими квантовому числу суммарного момента $L = 2$. То есть эти функции действительно являются компонентами D - терма, соответствующие проекциям $M = \pm 1, \pm 2$. Что касается функции D - терма, соответствующей проекции $M = 0$, то можно убедиться, что она является линейной суперпозицией состояний $|M = 0\rangle_1$ и $|M = 0\rangle_2$, причем

$$|L = 2, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|M = 0\rangle_1 + |M = 0\rangle_2). \quad (\text{П.7.12})$$

Аналогично, для S - терма имеем

$$|L = 0, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|M = 0\rangle_1 - |M = 0\rangle_2) \quad (\text{П.7.14})$$

Подведем теперь итоги: в конфигурации np^2 имеются синглетные термы 1S и 1D . Соответствующие им волновые функции записываются в виде

$$|^1S\rangle = R_{n1}(r_1)R_{n1}(r_2) \cdot |L = 0, M = 0\rangle \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{П.7.15})$$

и

$$|{}^1D\rangle = R_{n1}(r_1)R_{n1}(r_2) \left\{ \begin{array}{l} |L=2, M=\pm 2\rangle \\ |L=2, M=\pm 1\rangle \\ |L=2, M=0\rangle \end{array} \right\} \bullet \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (\text{П7.16})$$

Перейдем теперь построению пространственных функций, принадлежащих триплетным термам, т.е. являющихся антисимметричными относительно перестановки электронов местами. Мы можем построить всего три таких состояния:

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = R_{n1}(r_1)R_{n1}(r_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2) - Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{11}(\theta_2, \varphi_2)),$$

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = R_{n1}(r_1)R_{n1}(r_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2) - Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{11}(\theta_2, \varphi_2)),$$

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = R_{n1}(r_1)R_{n1}(r_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2) - Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2)).$$

Аналогично предыдущему случаю можно убедиться, что функции

$$|L=1, M=\pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1\pm 1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{10}(\theta_2, \varphi_2) - Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1\pm 1}(\theta_2, \varphi_2)), \quad (\text{П7.17})$$

$$|L=1, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11}(\theta_1, \varphi_1)Y_{1-1}(\theta_2, \varphi_2) - Y_{1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{11}(\theta_2, \varphi_2)). \quad (\text{П7.18})$$

есть собственные функции оператора \hat{L}^2 , соответствующие значению орбитального квантового числа $L=1$. Таким образом, имеем триплетный терм 3P , которому принадлежат следующие волновые функции

$$|{}^3P\rangle = R_{n1}(r_1)R_{n1}(r_2) \left\{ \begin{array}{l} |L=1, M=\pm 1\rangle \\ |L=1, M=0\rangle \end{array} \right\} \bullet \left\{ \begin{array}{l} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{array} \right\}. \quad (\text{П7.19})$$

Итак, волновые функции всех термов 1S , 1D и 3P построены.

Перейдем теперь к анализу конфигурации двух неэквивалентных p -электронов, для определенности конфигурации $2p3p$. Мы знаем, что в этой конфигурации помимо термов 1S , 1D и 3P еще существуют термы 1P , 3S , 3D . Как можно понять появление этих дополнительных термов? В конфигурации неэквивалентных электронов у нас возникает дополнительная «степень свободы». Мы можем выбирать не только угловые, но и радиальные функции в виде симметричной или антисимметричной комбинации одно-электронных радиальных функций:

$$\Re_S(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_{21}(r_1)R_{31}(r_2) + R_{31}(r_1)R_{21}(r_2)), \quad (\text{П7.20})$$

$$\Re_A(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_{21}(r_1)R_{31}(r_2) - R_{31}(r_1)R_{21}(r_2)). \quad (\text{П7.21})$$

Поэтому возможны следующие комбинации радиальной, угловой и спиновой волновых функций, образующих атомный терм:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \Re(r_1, r_2) |L, M\rangle \chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

1)	S	S	A	1SD ,
2)	S	A	S	3P .

Эти две комбинации мы уже рассмотрели. Соответствующие функции задаются выражениями (П7.15,16,19), в которых в качестве радиальной функции стоит симметризованная комбинация (П7.20). Однако теперь появляются еще две комбинации, в которых радиальная волновая функция является антисимметричной, а симметрия угловой и спиновой функций совпадают.

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \mathfrak{R}(r_1, r_2) |L, M\rangle \chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$\begin{array}{lll} 3) & A & S \quad S \\ 4) & A & A \quad A. \end{array}$$

Легко видеть, что в случае 3) реализуются термы 3SD , а в случае 4) - 1P . Волновые функции, принадлежащие этим термам есть:

$$|^3S\rangle = \mathfrak{R}_A(r_1, r_2) |L=0, M=0\rangle \bullet \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \right\}, \quad (7.22)$$

$$|^3D\rangle = \mathfrak{R}_A(r_1, r_2) |L=2, M=0, \pm 1, \pm 2\rangle \bullet \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \right\}, \quad (7.23)$$

$$|^1P\rangle = \mathfrak{R}_S(r_1, r_2) |L=1, M=0, \pm 1\rangle \bullet \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \right\}. \quad (7.24)$$

Приложение 8. Силы Ван-дер-Ваальса.

Покажем, что вне зависимости от сил, приводящих к образованию химической связи, между любыми¹ атомами (молекулами) на больших (по сравнению с атомным размером) расстояниях действуют слабые силы притяжения, известные как силы Ван-дер-Ваальса. Казалось бы, дальнедействующий характер сил между атомами может быть обусловлен их диполь-дипольным взаимодействием (или взаимодействием диполь - наведенный диполь). Однако, все атомы (кроме атома водорода) в стационарных состояниях характеризуются нулевым значением дипольного момента, а потому сил взаимодействия между удаленными атомами возникать не должно. Как мы увидим, универсальный характер этих сил имеет чисто квантовую природу и обусловлен нулевыми колебаниями атомных дипольных моментов.

Рассмотрим следующую модель. Пусть имеются два атома (линейных осциллято-

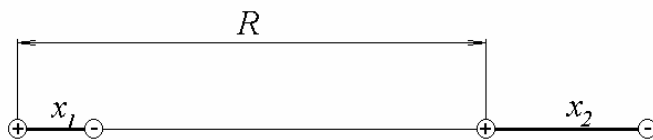


Рис.П8. Модель диполь-дипольного взаимодействия атомов.

ра), удаленных друг от друга на расстояние R . Пусть колебания электронов происходят в направлении прямой, соединяющей атомы, а x_1 и x_2 - их смещения относительно положения равновесия (рис.П8), причем $x_1, x_2 \ll R$. Пусть также ω_0 -

¹ Доказательством этого является тот факт, что при низких температурах любой газ переходит в конденсированное состояние, то есть его атомы удерживаются друг возле друга силами притяжения.

частота колебаний атомных электронов. Запишем потенциальную энергию системы в виде

$$V = -\frac{e^2}{R-x_1} - \frac{e^2}{R+x_2} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R-x_1+x_2} \cong -\frac{2e^2x_1x_2}{R^3} = -\frac{2d_1d_2}{R^3} \quad (\text{П8.1})$$

Таким образом, в рассматриваемом случае взаимодействие атомов представимо в виде взаимодействия двух диполей. Для функции Гамильтона имеем:

$$H = \frac{1}{2}m\dot{x}_1^2 + \frac{m\omega_0^2x_1^2}{2} + \frac{1}{2}m\dot{x}_2^2 + \frac{m\omega_0^2x_2^2}{2} - 2\frac{e^2x_1x_2}{R^3}. \quad (\text{П8.2})$$

Вводя новые координаты

$$\xi = \frac{x_1+x_2}{\sqrt{2}}, \quad \eta = \frac{x_1-x_2}{\sqrt{2}},$$

перепишем функцию Гамильтона в виде

$$H = \frac{1}{2}m\dot{\xi}^2 + \frac{m\omega_0^2\xi^2}{2} + \frac{1}{2}m\dot{\eta}^2 + \frac{m\omega_0^2\eta^2}{2} - \frac{e^2(\xi^2 - \eta^2)}{R^3}$$

или

$$H = \frac{1}{2}m\dot{\xi}^2 + \frac{m\omega_0^2}{2}\left(1 - \frac{2e^2}{m\omega_0^2R^3}\right)\xi^2 + \frac{1}{2}m\dot{\eta}^2 + \frac{m\omega_0^2}{2}\left(1 + \frac{2e^2}{m\omega_0^2R^3}\right)\eta^2. \quad (\text{П8.3})$$

Мы получили функцию Гамильтона двух независимых осцилляторов с частотами

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \frac{2e^2}{m\omega_0^2R^3}}.$$

Разлагая корень в ряд до второго порядка малости, имеем

$$\omega_{\pm} \cong \omega_0 \left(1 \pm \frac{e^2}{m\omega_0^2R^3} - \frac{e^4}{2m^2\omega_0^4R^6} \right).$$

С точки зрения квантовой теории основное состояние систем двух осцилляторов характеризуется энергией

$$E = E_+ + E_- = \hbar\omega_+/2 + \hbar\omega_-/2 = \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{e^4}{2m^2\omega_0^4R^6} \right). \quad (\text{П8.4})$$

Мы видим, что энергия системы зависит степенным образом от межъядерного расстояния, причем потенциал взаимодействия есть

$$U(R) = -\frac{C}{R^6}.$$

Это и есть потенциал, описывающий Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие. Мы видим, что это взаимодействие обусловлено наличием нулевых колебаний атомных дипольных моментов.

В заключение отметим, что потенциал Леннарда-Джонса на больших расстояниях между атомами как раз и описывает силы Ван-дер-Ваальса.