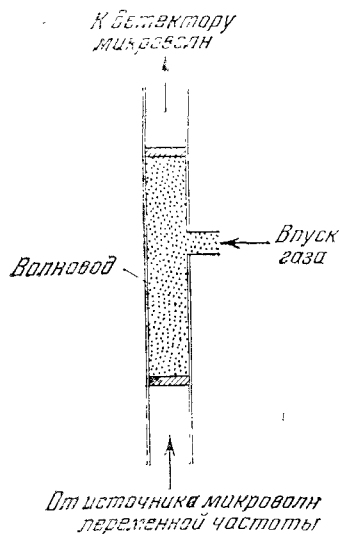


заключается в том, что каждая молекула имеет три различных типа возбуждения: *электронное*, *колебательное* и *вращательное*. Им соответствуют характеристические частоты  $\omega_e$ ,  $\omega_v$  и  $\omega_r$ .

Сильно упрощая ситуацию, можно сказать, что мы имеем три системы энергий соответственно трем различным типам возбуждений. Энергия стационарного состояния молекулы является поэтому



**Рис. 41А.** Упрощенная схема устройства для микроволновой спектроскопии. Газ исследуемых молекул заполняет часть волновода. Микроволновое излучение проходит через волновод, и помещенный на его выходе детектор измеряет интенсивность пропущенного газом излучения. На резонансных частотах молекул газ поглощает излучение, и измеренная зависимость интенсивности от частоты определяет положение резонансных частот. Под «микроволновой областью» спектра понимают излучение с длиной волны от  $\lambda = 1$  мм до  $\lambda = 1$  м

суммой трех энергий — электронной, колебательной и вращательной. Совершая переходы между различными возможными уровнями энергии, молекула испускает или поглощает фотоны. При оптическом переходе меняется электронное состояние (конфигурация) молекулы, и обычно при этом происходит также изменение ее вращательного и колебательного состояний. Поэтому число возможных частот оказывается огромным и спектр представляет собой полосы, состоящие из крайне большого числа очень близких линий (см., например, рис. 6В гл. 3).

Колебательные и вращательные спектры можно изучать отдельно, исследуя переходы, при которых *электронное* состояние молекулы не меняется. После второй мировой войны были развиты новые методы наблюдения таких переходов, позволившие создать *микроволновую спектроскопию* — новую ветвь спектроскопии, чрезвычайно расширившую наше понимание строения атомов и молекул.

### Водородоподобные системы! ↓

42. Обратимся теперь к трехмерной задаче определения уровней энергии атома водорода. Мы ее *не решим*, но рассмотрение некоторых ее аспектов будет весьма поучительно.

Рассмотрим более общую задачу. Пусть частица с массой  $m$  и зарядом  $-e_2$  движется в электростатическом поле, образованном

ядром с зарядом  $+Ze$ . Предположим, что ядро неподвижно и находится в начале координат. В действительности это возможно лишь при бесконечно большой массе ядра. Однако если отношение массы  $M$  ядра к массе  $m$  «электрона» очень велико, наше предположение годится в качестве первого приближения.

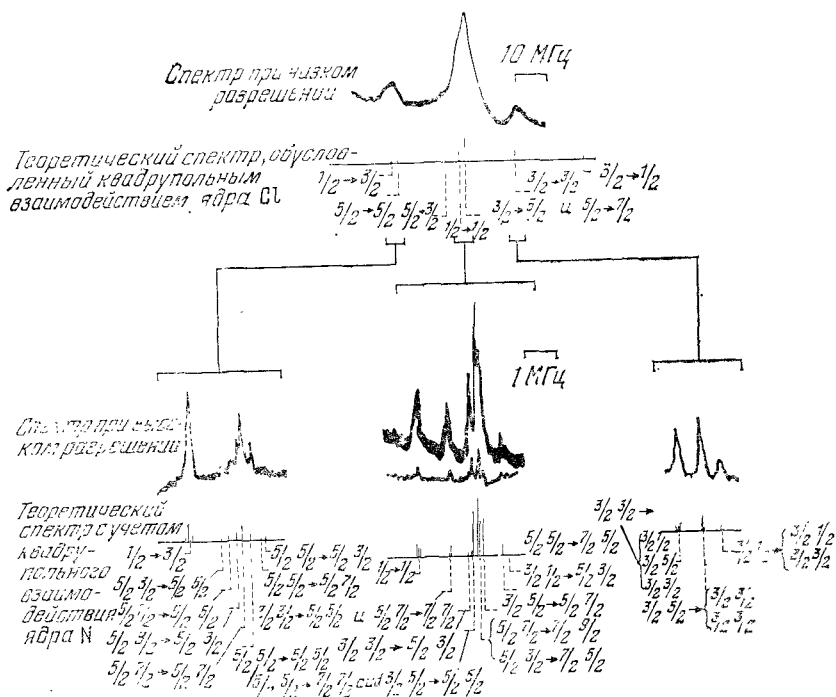


Рис. 41В. Микроволновые спектры трехатомной молекулы  $^{35}\text{Cl} \text{ }^{12}\text{C} \text{ }^{14}\text{N}$  при низком и высоком разрешении, на которых видны переходы из состояния  $J=1$  в состояние  $J=2$ . Микроволновая «линия» пропускания обнаруживает тонкую структуру: она состоит из нескольких близко расположенных компонент. Частота центрального пика равна 23 883,39 МГц. Кривые показывают реально измеряемую величину — поглощение микроволнового излучения в зависимости от частоты. Нижний спектр служит хорошим примером высокого разрешения, которого можно достичь в микроволновой спектроскопии. Обратите внимание на хорошее согласие с предсказаниями теории (Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия — М.: ИЛ, 1939, с. 164).

Не зависящее от времени уравнение Шредингера нашей задачи имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\mathbf{x}) - \frac{e^2 Z}{x} \varphi(\mathbf{x}) = E \varphi(\mathbf{x}), \quad (42a)$$

где  $x = |\mathbf{x}|$ .

43. Введем новую независимую переменную  $y$ :

$$\mathbf{x} = \frac{\hbar}{m\alpha Z} \mathbf{y}, \quad \text{где } \alpha = \frac{e^2}{\hbar c}, \quad (43a)$$

новый «параметр энергии»  $\lambda$ :

$$E = (\alpha Z)^2 m c^2 \lambda, \quad (43b)$$

и волновую функцию  $f(\mathbf{y})$ :

$$\Phi(\mathbf{x}) = f(\mathbf{y}). \quad (43c)$$

Перепишем волновое уравнение в новых переменных:

$$-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{y}}^2 f(\mathbf{y}) - \frac{1}{y} f(\mathbf{y}) = \lambda f(\mathbf{y}), \quad (43d)$$

где  $\nabla_{\mathbf{y}}^2$  — дифференциальный оператор Лапласа для переменной  $\mathbf{y}$ .

Уравнение (43d) представляет собой «безразмерную форму» уравнения Шредингера (42a). Оно безразмерно в смысле отсутствия физических констант  $m$ ,  $e$ ,  $\hbar$ ,  $c$  и  $Z$ . Решив уравнение (43d), можно перейти к старым переменным с помощью равенств (43a) — (43c). Уравнения (43d) и (42a), очевидно, эквивалентны.

44. Итак, перед нами чисто математическая задача решения уравнения (43d). Мы не станем решать его, а лишь приведем некоторые результаты решения\*):

1) Уравнение Шредингера (43d) имеет квадратично интегрируемое решение лишь в том случае, если параметр

$$\lambda_n = -1/2n^2; \quad (44a)$$

здесь  $n$  — любое положительное целое число. Оно называется *главным квантовым числом* водородоподобного атома. (Не следует смешивать его с квантовым числом  $n$ , которое мы ввели для квантовомеханического осциллятора.)

2) Непрерывный спектр начинается при  $\lambda=0$ . Отсюда следует согласно (43b), что ионизация атома происходит при энергии  $E=0$ .

3) Для любого  $n$  при  $\lambda=\lambda_n$  дифференциальное уравнение (43d) имеет  $n^2$  линейно независимых решений. Их можно классифицировать с помощью квантового числа  $l$ , которое характеризует пространственную симметрию волновой функции. Например, все решения, для которых  $l=0$ , сферически симметричны. Квантовое число  $l$  при данном  $n$  может принимать значения от нуля до  $n-1$ , и для каждой пары квантовых чисел  $(n, l)$  уравнение имеет  $2l+1$  линейно независимых решений, отвечающих различной *ориентации* атома. Физическая интерпретация квантового числа  $l$  заключается в том, что оно измеряет момент импульса атома. Поэтому его называют *квантовым числом орбитального момента импульса* \*\*).

45. Из приведенных выше математических свойств решения уравнения (43d) следует, что возможные значения энергии атома (в неионизованном состоянии) равны

$$E_n = -\frac{1}{2} (\alpha Z)^2 mc^2 \frac{1}{n^2}. \quad (45a)$$

Чтобы удовлетворить любознательность читателя, приведем в явном виде решение уравнения Шредингера (42a) для основного состояния. В этом частном случае  $n=1$  и соответственно  $l=0$ , что

\* ) Решение задачи атома водорода приведено во многих курсах квантовой механики. Впервые оно было дано Шредингером в первой статье из серии статей «Quantisierung als Eigenwertproblem» (Ann. d. Phys., 1926, v. 79, p. 361).

\*\* ) См. для сравнения обсуждение в п. 30, 31 и 54 гл. 3.

означает сферическую симметрию волновой функции, которая имеет вид

$$\Phi_{10}(x) = \sqrt{\frac{2^3}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{xZ}{a_0}\right), \quad (45b)$$

где  $a_0 = \hbar/mc$ . Читатель может убедиться, что волновая функция

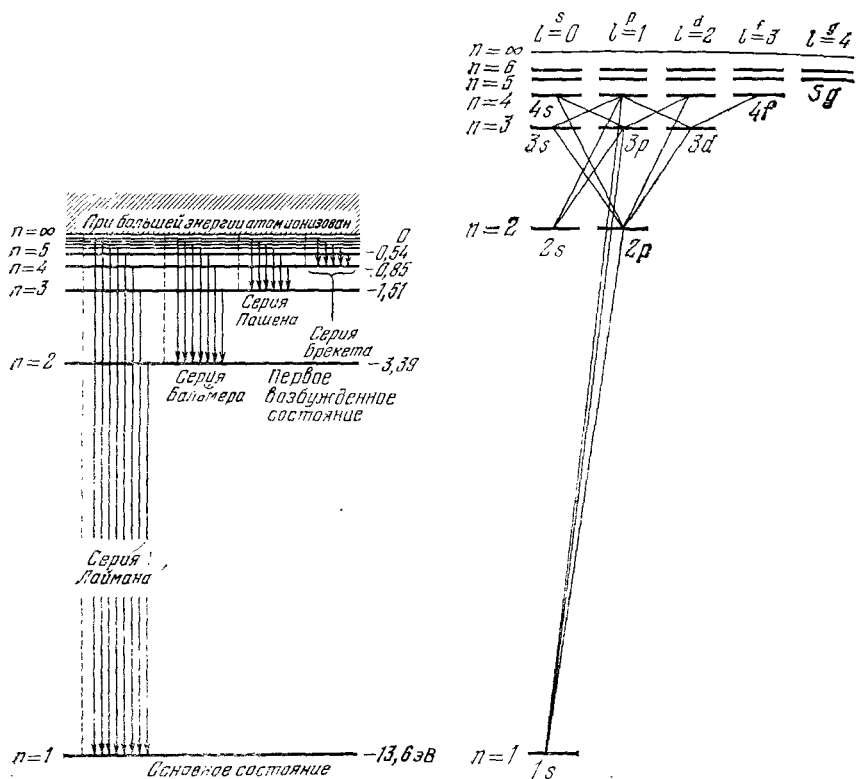


Рис. 45А. Схема уровней атома водорода. С очень хорошим приближением энергия  $E_n$  уровня с главным квантовым числом  $n$  равна  $E_n = -R_H/n^2$ , где  $R_H = (1+m/M_p)^{-1}R_\infty = 13,5976$  эВ. Вертикальными линиями показаны возможные электрические дипольные переходы. Эти переходы группируются в четыре серии, названные именами известных спектроскопистов. Вся серия Лаймана лежит в ультрафиолетовой области; серия Бальмера — в видимой области. На рис. 1В гл. 3 показан спектр водорода, на котором видны некоторые линии серии Бальмера

Рис. 45В. Схема уровней водородоподобного атома. Каждая колонка уровней отвечает различным значениям квантового числа  $l$  орбитального момента импульса. Показаны все электрические дипольные переходы для значений главного квантового числа  $n \leq 4$ . В этих переходах  $l$  может меняться на единицу. Заметьте, что из состояния  $2s$  электрический дипольный переход невозможен: это метастабильное состояние. Сравните показанную схему уровней со схемами уровней для щелочных металлов (рис. 28А и 32А гл. 3). Вы обнаружите много общего

$\Phi_{10}(x)$  удовлетворяет волновому уравнению (42а) и что она нормирована к единице. Последнее означает, что взятый по всему пространству интеграл от квадрата волновой функции равен единице.

46. До сих пор наши рассуждения опирались на предположение, что ядро неподвижно. Нетрудно обобщить наши рассуждения на

случай движущегося ядра. Пусть  $M$  — масса ядра, а  $m$  — масса электрона. Приведенная масса  $\mu$  системы ядро — электрон равна

$$\mu = \frac{mM}{m+M} = m \left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-1} \quad (46a)$$

в соответствии с нашими рассуждениями в п. 36.

Задача о движении двух частиц в потенциальном поле, зависящем лишь от расстояния между ними, полностью эквивалентна задаче о движении одиночной (фиктивной) частицы с массой, равной приведенной массе системы, в исходном потенциальном поле, источник которого неподвижен. Чтобы принять во внимание движение ядра, нам следует поэтому заменить во всех формулах массу  $m$  на приведенную массу  $\mu$ . При этом энергии уровней будут равны

$$E_n = -\frac{1}{2} (\alpha Z)^2 \mu c^2 \frac{1}{n^2}. \quad (46b)$$

Эту формулу можно записать иначе:

$$E_n = -\frac{\mu}{m} Z^2 R_\infty \frac{1}{n^2}, \quad (46c)$$

где

$$R_\infty = \alpha^2 mc^2/2 \approx 13,6 \text{ эВ} \quad (46d)$$

— постоянная Ридберга.

Следует сразу же заметить, что для атома водорода (для которого  $m/M \approx 1/1836$ ) приведенная масса очень близка к массе электрона. Из формулы (46a) следует, что относительная разность обеих масс близка к  $1/2000$ .

Заметим также, что приведенная масса атома дейтерия не совпадает с приведенной массой атома водорода. Поэтому спектр дейтерия несколько отличается от спектра водорода (см. задачу 7 гл. 2), и это различие легко наблюдаемо спектроскопически.

47. Наша формула (46c) дает уровни энергии любой «водородо-подобной системы». Под этим названием мы понимаем систему из двух частиц противоположного знака заряда, связанных лишь силами электростатического притяжения. Полагая в (46c)  $Z=2$ , получим уровни энергии однократно ионизованного гелия. При  $Z=3$  получаем из этой формулы уровни энергии двукратно ионизованного лития. Соответствующие значения приведенной массы (которые очень близки к массе электрона) следуют из формулы (46a), если вместо  $M$  подставить массу ядра гелия или лития.

«Атомы», в которых электрон заменен мюоном (мю-мезоном), известны под названием *мюонных атомов*. Они образуются, когда мюоны, замедлившись в веществе, захватываются кулоновским полем ядер. Заметим сначала, что боровский радиус «атома» *обратно* пропорционален массе «электрона». Это означает, что размеры мюонного атома приблизительно в 200 раз меньше размеров обычного атома (масса мюона близка к 200 электронным массам). Предположим теперь, что мюон был захвачен, например, атомом алюминия. Испуская электромагнитное излучение, такая система быстро перейдет в состояние, при котором мюон окажется очень близко от ядра

алюминия: волновой пакет она будет расположен гораздо ближе к ядру, чем волновой пакет электрона. Таким образом, мюон и ядро алюминия образуют водородоподобную систему — мюонный атом, окруженный «облаком» электронов.

Описанная схема образования мюонных атомов экспериментально подтверждена наблюдением электромагнитного излучения, испускаемого такими «атомами» \*). Это излучение принадлежит рентгеновской части спектра, в чем можно убедиться, рассмотрев формулу (46b): приведенная масса  $\mu$  в данном случае близка к массе мюона.

Один из подзаголовков гл. 5 гласит: «Существует лишь одна постоянная Планка». Заметим, что экспериментальное подтверждение предсказаний теории об уровнях энергии мюонных атомов является прекрасным доказательством универсальности формулы де Бройля.

48. Подведем итоги нашему рассмотрению водородоподобных «атомов». Такие системы состоят из двух частиц. Одна из них имеет заряд  $-e$ , другая  $+Ze$ . Не решая уравнения Шредингера для системы из двух частиц, описывающего поведение таких атомов, мы пришли к выводу, что их дискретные уровни энергии даются формулой

$$E_n = (\alpha Z)^2 \mu c^2 \lambda_n, \quad (48a)$$

где  $\mu$  — приведенная масса;  $\alpha$  — постоянная тонкой структуры; безразмерное число  $\lambda_n$  — собственное значение безразмерного уравнения Шредингера (43d) для одной частицы. Нахождение числа  $\lambda_n$  представляет собой чисто математическую задачу, решение которой приведено во многих курсах. Это число равно  $\lambda_n = -1/2n^2$ .

Таким образом, зная спектр водорода, мы знаем также спектры дейтерия, однократно ионизованного гелия, дважды ионизованного лития и спектры всех мюонных атомов. Это возможно благодаря тому, что нам известна зависимость уровней энергии от соответствующих физических параметров: заряда ядра  $Z$  и массы обеих частиц. Наши рассуждения еще раз убеждают в силе простых соображений размерности.

### Дополнительная тема: переменные положения и импульса в теории Шредингера \*\*)

49. Попытаемся теперь найти математические объекты, которые в простой теории Шредингера играют роль координаты и импульса в классической теории.

Пусть  $\psi(x, t)$  — шредингеровская волновая функция, нормированная к единице. В этом и следующем пунктах мы будем рассматривать волновые функции в данный, фиксированный момент времени. Поэтому будем игнорировать переменную  $t$  и для крат-

\*) Fitch V. L., Rainwater J. Studies of X-rays from Mu-Mesonic Atoms. — Phys. Rev., 1953, v. 92, p. 789.

\*\*\*) При первом чтении можно пропустить.