Используя соотношение (2), представим неравенство (1) в виде

$$A\alpha^2 - B\alpha\beta + C\beta^2 \geqslant 0, \tag{3}$$

где

$$A = \int x^2 |\psi|^2 \, dx = \overline{x^2},$$
$$B = -\int x \frac{d}{dx} (\psi\psi^*) \, dx,$$
$$C = \int \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx} \, dx$$

Интегрируя по частям, получим

$$B = -x\psi^*\psi \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int \psi^*\psi dx = 1,$$

$$C = \psi^* \frac{d\psi}{dx} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} \, dx - \int \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} \, dx = \frac{1}{\hbar^2} \overline{p_x^2}.$$

Для выполнения неравенства (3) при любых α и β необходимо и достаточно, чтобы

$$4AC \geqslant B^2.$$

Отсюда

$$\delta x \delta p_x \geqslant \frac{\hbar}{2}.$$

ГЛАВА IV. АТОМ ВОДОРОДА И ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ СИСТЕМЫ

Основная область применений квантовой механики — строение и свойства вещества на атомно-молекулярном уровне, происходящие там процессы, излучение и поглощение света. Поэтому центральная задача теории — задача об атоме вещества. Для простейшего атома — атома водорода — получается исчерпывающее решение. Изучение его не только даст нам конкретную информацию о данном атоме, но и вооружит сведениями, нужными для изучения других, более сложных атомов. Но начать придется с дополнения сведений о математическом аппарате, нужном для исследования свойств атомов.

§ 10. ДВИЖЕНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОМ ПОЛЕ

10.1. Свойства оператора момента импульса и его проекций. Одной из важнейших величин, характеризующих вращательное движение макроскопических тел, является момент импульса. Еще большее значение он приобретает в квантовой механике, особенно в физике атомов и молекул, где часто момент импульса отдельных частиц или систем имеет определенные значения наряду с энергией.

Чтобы детально исследовать строение атомов, необходимо прежде познакомиться с квантовыми особенностями момента импульса. Напомним вид оператора этой физической величины:

$$\hat{\vec{L}} = -i\hbar\,[\vec{r}\,\nabla]. \tag{10.1}$$

Запишем операторы проекций момента импульса на оси декартовых координат:

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

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

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

Можно показать, что операторы $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ и $\hat{L}_z$ удовлетворяют перестановочным соотношениям:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad [\hat{L}_y\, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z\, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y. \tag{10.2}$$

Так как они не коммутируют друг с другом, то не существует состояний с тремя определенными проекциями момента импульса (за исключением случая $L_x = L_y = L_z = 0$).

Оператор квадрата момента импульса:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

коммутирует с операторами проекций $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ и $\hat{L}_z$. Это означает, что возможны состояния с определенным модулем момента импульса (с определенным значением величины L^2) и какой-нибудь из его проекций.

При изучении движения частицы в центральном поле целесообразно использовать сферические координаты r, θ и φ. Перейдем в формулах для проекций момента к переменным r, θ и φ. Известно, что

$$x = r\sin\theta\cos\varphi,\; y = r\sin\theta\sin\varphi,\; z = r\cos\theta$$

В сферических координатах получаем (см. задачи 1, 2, 11 к главе IV)

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \tag{10.3}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

Поскольку ось Oz выбрана в качестве полярной оси, равноправие трех декартовых осей координат Ox, Oy и Oz при переходе к сферическим координатам теряется: теперь некоторое направление в пространстве выделено, и удобно рассматривать состояния с определенными значениями L^2 и L_z.

10.2. Собственные значения и собственные функции операторов $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$. Коммутирующие операторы $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ имеют общую систему собственных функций. Для того чтобы найти эти функции, нужно решить уравнение

$$\widehat{L}^2\psi(\vec{r})=L^2\psi(\vec{r}). \tag{10.4}$$

В сферических координатах

$$\widehat{L}^2=-\hbar^2\Delta_{\theta\,\varphi}, \tag{10.5}$$

где

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

Поэтому уравнение (10.4) сводится к дифференциальному уравнению в частных производных:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}=-\frac{L^2}{\hbar^2}\psi, \tag{10.6}$$

хорошо известному в математике (см. любой курс методов математической физики, раздел «Уравнение Лапласа в сферических координатах»). Оно имеет однозначные, непрерывные и всюду ограниченные решения при условии

$$L^2=\hbar^2 l(l+1),\quad l=0,1,2,\ldots, \tag{10.7}$$

которым определяются собственные значения оператора квадрата момента импульса.

Искомые решения уравнения (10.4) называются *сферическими функциями*. Сферическая функция индексов l и m обозначается символом Y_{lm}. Она имеет вид

$$Y_{lm}(\theta,\ \varphi)=N_{l\,|m|}P_l^{|m|}(\cos\theta)\,e^{im\varphi}, \tag{10.8}$$

где $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ — присоединенный полином Лежандра от аргумента $\cos\theta$.

Приведем выражение для полиномов Лежандра $x=\cos\theta$:

$$P_l^{|m|}(\cos\theta)=\frac{1}{2^l l!}(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}}(x^2-1)^l. \tag{10.9}$$

Если сферические функции нормированы условием

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi}|Y_{lm}|^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi=1, \tag{10.10}$$

то нормировочный множитель в формуле (10.8) таков:

$$N_{l\,|m|}=\sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\,\frac{2l+1}{4\pi}}.$$

(Произведение $\sin\theta d\theta d\varphi$ есть элементарный телесный угол $d\Omega$. Следовательно, в интеграле (10.10) производится интегрирование по всем возможным направлениям в пределах полного телесного угла, равного 4π.)

Функции с неодинаковыми индексами l или m ортогональны друг другу:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{l_1m_1} Y_{l_2m_2} \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \delta_{l_1l_2}\,\delta_{m_1m_2}.$$

Выпишем несколько сферических функций:

$$\left.\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,(1-3\cos^2\theta),\\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, \quad Y_{2,\pm1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\varphi},\\ Y_{1,\pm1} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}, \quad Y_{2,\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}. \end{aligned}\right\} \quad (10.11)$$

Квантовое число l определяет модуль момента импульса. Состояния с небольшими значениями l часто обозначаются буквами латинского алфавита.

l	0	1	2	3	4	5	6
Буквенное обозначенне	s	p	d	f	g	h	i

Говорят, например, что частица находится в p-состоянии, или, другими словами, что ее момент импульса равен 1. Это означает, что $l=1$ и $L=\hbar\sqrt{2}$.

Состояния с заданным моментом импульса вырождены по квантовому числу m. Физический смысл второго квантового числа раскрывается при решении задачи о собственных функциях и собственных значениях оператора проекции момента импульса L_z.

Уравнение

$$\widehat{L}_z\psi = L_z\psi,$$

или

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = L_z\psi,$$

имеет частные решения вида

$$\psi = Ce^{\frac{i}{\hbar}L_z\varphi}.$$

Поскольку полный обход вокруг оси Oz при изменении угла φ на 2π приводит нас в исходиую точку пространства (r и θ постоянны), то из условия однозначности решения следует равенство

$$\psi(\varphi+2\pi) = \psi(\varphi).$$

Оно удовлетворяется, если положить

$$L_z = m\hbar, \quad m = 0, \ \pm1, \ \pm2, \ \ldots \qquad (10.12)$$

После нормировки и подстановки L_z собственные функции оператора $\hat{L}_z$ принимают вид

$$\psi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}. \tag{10.13}$$

Часто используются названия: для l — *азимутальное*, или *орбитальное*, квантовое число; для m — *магнитное* квантовое число.

Из формул (10.8) и (10.13) видно, что сферические функции являются общими собственными функциями как оператора $\hat{L}^2$, так и оператора $\hat{L}_z$. Кроме того, из выражения (10.9) следует, что состояния с заданными моментом и его проекцией L_z возможны, если $l \geqslant |m|$. Физически это условие вполне очевидно, так как проекция по модулю не может быть больше модуля вектора. Итак, m принимает $2l+1$ значение:

$$m=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ ..,\ \pm l.$$

В целях наглядности результаты квантования момента импульса и его проекции отображают в чертежах, подобных рисунку 10.1. Данные рисунка соответствуют значению $l=2$. Радиус полуокружности равен (в принятом масштабе) L, т. е. $\hbar\sqrt{6}$. Следует помнить об условном характере таких рисунков: по аналогии с классикой принято сопоставлять состояниям с одним l и разными m различные определенные ориентации вектора момента импульса, хотя две другие проекции и не имеют определенного значения.

В приложениях часто применяется полуклассическая векторная модель момента импульса (рис. 10.2). Считается, что вектор момента импульса быстро вращается (прецессирует) вокруг оси Oz, сохраняя свой угол наклона к оси (см. ч. I, пример 17.3). Для подобной классической системы величина момента и проекция L_z являются интегралами движения. Значения L_x и L_y непостоянны, а средние значения этих величин равны нулю. Сходство с квантовыми системами

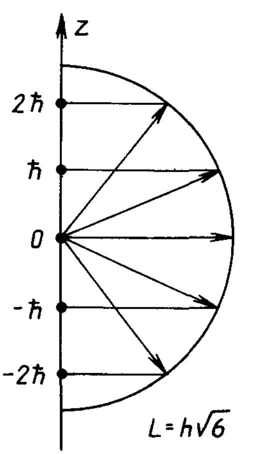

Рис. 10 1.

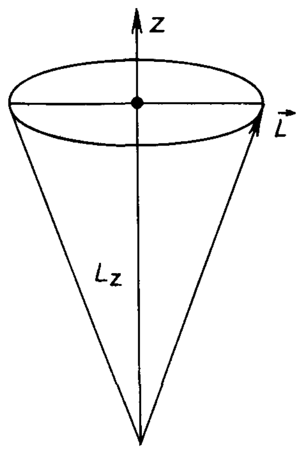

Рис. 10 2.

здесь в том, что имеется определенное значение момента и его проекции L_z и равны нулю средние значения $\overline{L_x}$ и $\overline{L_y}$.

Очень важное различие квантового и классического моментов импульса заключается в том, что отношение L_z/L (косинус угла наклона) в квантовом случае принимает дискретный ряд значений. Этот факт получил название *пространственного квантования*. Он может быть учтен в рамках векторной модели с помощью дополнительного положения о дискретном наборе ориентаций вектора $\vec{L}$ по отношению к оси Oz. (Заметим, что момент импульса не может быть направлен точно по оси.) Выбор оси Oz в свободном пространстве, разумеется, совершенно произволен. Однако если некоторое направление в пространстве физически выделено, то направление оси Oz совпадает с ним.

10.3. Движение частицы в центрально-симметричном поле. Центрально-симметричным называется силовое поле с потенциальной энергией, зависящей только от расстояния до некоторого центра Центр удобно взять в качестве начала координат: $U=U(r)$

Сила, действующая на частицу в таком поле, направлена по радиусу. Поэтому при движении классической частицы сохраняется не только полная механическая энергия, но и момент импульса. В силу принципа соответствия следует ожидать появления тех же интегралов движения и в квантовой механике.

Для изучения стационарных состояний нужно решить уравнение Шредингера (8.4) для движения в центральном силовом поле. Симметрия поля подсказывает, что следует воспользоваться сферическими координатами:

$$\widehat{H}\psi(r,\ \theta,\ \varphi)=E\psi(r,\ \theta,\ \varphi),$$

где гамильтониан имеет вид

$$\widehat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+U(r)=-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}+U(r)=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r+\frac{1}{2mr^2}\widehat{L}^2+U(r). \qquad (10.14)$$

Через Δ_r обозначен оператор:

$$\Delta_r=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right).$$

Если внимательно рассмотреть формулы (10.3), (10.5) и (10.14), то нетрудно установить, что операторы $\widehat{H}$, $\widehat{L}^2$ и $\widehat{L}_z$ коммутируют друг с другом. Отсюда следует, что существуют стационарные состояния, в которых одновременно заданы энергия, момент импульса и его проекция на некоторую ось, принятую за ось Oz.

Уравнение (10.14) допускает разделение переменных. Ищем волновую функцию в виде произведения радиального и углового множителей:

$$\psi(r,\ \theta,\ \varphi)=R(r)\,Y(\theta,\ \varphi) \qquad (10.15)$$

После подстановки получаем уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} Y\Delta_r R + \frac{R}{2mr^2} \widehat{L}^2 Y + URY = ERY.$$

Умножим его на $-2mr^2$ и разделим на RY. Уравнение примет вид

$$\hbar^2 \frac{r^2}{R} \Delta_r R - 2mU(r) r^2 + 2mEr^2 = \frac{1}{Y} \widehat{L}^2 Y.$$

Правая и левая части этого равенства есть функции разных независимых переменных, поэтому они должны быть равны одной и той же постоянной величине. Обозначим ее через λ. Теперь исходное уравнение Шредингера распадется на два уравнения

$$\frac{1}{Y} \widehat{L}^2 Y = \lambda,$$

и

$$\hbar^2 \frac{r^2}{R} \Delta_r R - 2mr^2 U(r) + 2mEr^2 = \lambda.$$

Первое из них есть уравнение для собственных функций и собственных значений оператора квадрата момента импульса. Его решение нам известно. Используя данные предыдущего пункта, заключаем, что угловая часть волновой функции $\psi(r, \theta, \varphi)$ выражается одной из сферических функций $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, а $\lambda = \hbar^2 l(l+1)$.

Учитывая значения λ, запишем второе уравнение в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - U(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right] R = 0. \qquad (10.16)$$

Это уравнение называется радиальным. Для его предварительного анализа сделаем подстановку:

$$R = \frac{g(r)}{r}. \qquad (10.17)$$

Новая искомая радиальная функция $g(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2 g}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - U(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right] g = 0. \qquad (10.18)$$

Оно по форме совпадает с одномерным уравнением Шредингера для движения частицы в поле с эффективным потенциалом:

$$U_{\text{эф}} = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \qquad (10.19)$$

Дальнейшее решение задачи о движении частицы в центрально-симметричном поле требует знания вида потенциала $U(r)$.

Соберем воедино все найденные сведения по вопросу о движении частицы в центральном поле:

1) Возможны стационарные состояния с определенными значениями энергии, момента импульса и его проекции на ось Oz.

2) Указанные состояния различаются квантовыми числами l и m, определяющими момент импульса частицы и его проекцию.

3) Энергия стационарного состояния зависит от конкретного вида центрального поля и должна быть определена вместе с радиальным множителем в формуле (10.15) в процессе решения уравнения (10.16) или (10.18).

Полезно заметить, что эти выводы справедливы для любого постоянного силового поля с центральной симметрией. Далее их используем для решения конкретной задачи об атоме водорода, задаваясь для радиального уравнения кулоновским потенциалом: $U = -\frac{\varkappa e^2}{r}$.

§ 11. ЗАДАЧА ОБ АТОМЕ ВОДОРОДА

11. 1. Постановка задачи об атоме водорода. Энергия ионизации атома водорода примерно 13,6 эВ, что намного меньше энергии покоя электрона (0,51 МэВ). Следовательно, задача об атоме водорода может решиться в рамках нерелятивистской квантовой механики — выполняется закон сохранения числа частиц, а также можно применять нерелятивистское уравнение Шредингера. Если пренебречь весьма малыми магнитными взаимодействиями, о которых речь пойдет дальше, то можно считать, что электрон находится в поле кулоновской силы электростатического притяжения к ядру. Потенциальная энергия электрона выражается классической формулой

$$U(r) = -\frac{\varkappa e^2}{r}, \tag{11.1}$$

где r — расстояние электрона до ядра, а $\varkappa = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ — постоянная величина. Поле является центрально-симметричным, и мы можем воспользоваться всеми результатами предыдущего параграфа.

При решении задачи об атоме водорода интерес представляет движение электрона по отношению к ядру; ядро считается неподвижным. Это оправдано, так как масса ядра почти в 2000 раз больше массы электрона. Однако для сопоставления теоретически найденных уровней энергии с экспериментальными, измеряемыми с точностью до 8 и более значащих цифр, необходимо учесть, что ядро тоже движется вокруг центра масс атома. Как в классической механике, так и в квантовой учет движения ядра в формулах для динамических параметров системы прост; нужно лишь заменить в уравнениях движения массу электрона на приведенную массу:

$$\mu = \frac{m_e M_p}{m_e + M_p}$$

(о классической задаче двух тел см. ч. I, § 15). Поэтому уравнение Шредингера приведет к формуле энергии электрона, где вместо m стоит μ. Что касается функции состояния, то можно считать, что она характеризует движение электрона относительно ядра в систе-