

Аналогично

$$\mathbf{L}\mathbf{L}_1 = \frac{1}{2} [L(L+1) + L_1(L_1+1) - L_2(L_2+1)], \quad (32.8)$$

$$\mathbf{L}\mathbf{L}_2 = \frac{1}{2} [L(L+1) + L_2(L_2+1) - L_1(L_1+1)]. \quad (32.9)$$

5. Изложенные результаты принято представлять на векторных диаграммах. Складываемые векторы \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 изображаются стрелками с длинами $\sqrt{L_1(L_1+1)}$ и $\sqrt{L_2(L_2+1)}$, а результирующий вектор \mathbf{L} — стрелкой с длиной $\sqrt{L(L+1)}$. В качестве

примера на рис. 59 приведена векторная диаграмма для $L_1 = 2$ и $L_2 = 1$ при различных углах между векторами \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 . Получается всего три возможных случая, в соответствии с тем, что L может принимать значения $L_1 + L_2 = 3$, $L_1 + L_2 - 1 = 2$ и $L_1 + L_2 - 2 = 1$. Такая диаграмма правильно передает длины всех векторов и их скалярные произведения. Но она не отражает истинную квантовую

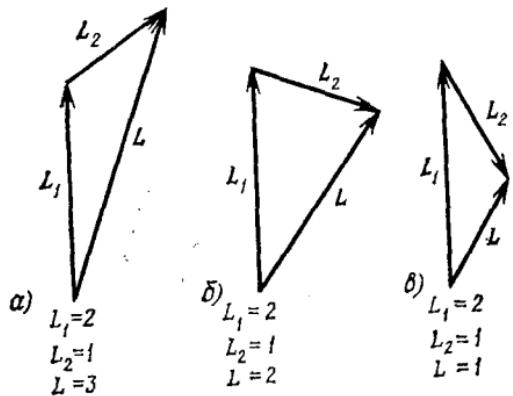


Рис. 59

природу угловых моментов, поскольку последние, имея определенные длины, не имеют определенных направлений в пространстве.

Если системы 1 и 2 не взаимодействуют и нет внешних сил, то сохраняется не только результирующий угловой момент системы \mathbf{L} , но и оба момента \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 . При наличии взаимодействия между системами 1 и 2 моменты \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 в отдельности не сохраняются, а сохраняется только общий момент \mathbf{L} (при отсутствии внешних сил). Если взаимодействие слабое, то по аналогии с классической механикой следует ожидать, что длины векторов \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 при этом практически не будут изменяться. На векторной диаграмме векторы \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 будут совершать прецессию, т. е. вращаться вокруг вектора \mathbf{L} с одной и той же угловой скоростью. К такому же выводу приводит и последовательное квантовое рассмотрение.

§ 33. Квантование водородного атома в общем случае

1. В § 27 была рассмотрена задача о квантовании водородного (или водородоподобного) атома в предположении, что волновая функция ψ радиально симметрична, т. е. зависит только от r . В таком случае угловой момент электрона в атоме равен нулю, так как оператор момента действует только на угловые

переменные ϑ и ϕ , но не действует на r . Уравнение же Шредингера для стационарных состояний записывается в виде

$$\hat{H}_r \psi = \mathcal{E} \psi, \quad (33.1)$$

где оператор \hat{H}_r определяется выражением

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + U(r) \quad (33.2)$$

и описывает только радиальное квантовое движение электрона в атоме. Учтем теперь зависимость функции ψ также от угловых координат ϑ и ϕ . Для этого к оператору \hat{H}_r надо добавить оператор $\frac{1}{2mr^2} \hat{l}^2$, соответствующий кинетической энергии вращения электрона вокруг ядра:

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \frac{1}{2mr^2} \hat{l}^2. \quad (33.3)$$

Ясно, что оператор \hat{H}_r коммутирует с операторами \hat{l}^2 и l_z , поскольку последние не действуют на r , а действуют только на угловые переменные ϑ и ϕ . То же относится к оператору $(1/2mr^2)\hat{l}^2$, так как наличие множителя $1/2mr^2$ не отражается на такой коммутации. Следовательно, и полный оператор \hat{H} коммутирует с \hat{l}^2 и l_z , и стационарное состояние электрона в водородном или водородоподобном атоме можно характеризовать его энергией \mathcal{E} , квадратом углового момента l^2 и его проекцией l_z на избранное направление — ось Z .

Уравнение Шредингера для стационарных состояний теперь запишется в виде

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\mathcal{E} - U - \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} \right) \psi = 0. \quad (33.4)$$

Здесь применяется частное дифференцирование по r , поскольку волновая функция ψ может зависеть не только от r , но и от угловых переменных ϑ и ϕ . Но какова бы ни была зависимость от ϑ и ϕ , для стационарных состояний с определенным значением квадрата углового момента $\hat{L}^2 \psi = L^2 \psi = \hbar^2 l(l+1) \psi$. Поэтому в таких случаях

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\mathcal{E} - U - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) \psi = 0. \quad (33.5)$$

Это уравнение отличается от уравнения (33.1) наличием в скобках дополнительного члена $-\hbar^2 l(l+1)/(2mr^2)$. Формально уравнение (33.5) имеет вид уравнения Шредингера в радиально-симметричном силовом поле с потенциальной силовой функцией

$$U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}.$$

На второе слагаемое этого выражения можно смотреть как на потенциальную функцию электрона в поле центробежной силы, причем само уравнение (33.5) можно рассматривать как уравнение движения электрона во «вращающейся» системе отсчета.

Поскольку, однако, независимые переменные ϑ и φ в уравнение (33.5) не входят, волновая функция ψ должна иметь вид $f(\vartheta, \varphi)\psi(r)$. Во всех вычислениях функция $f(\vartheta, \varphi)$ будет всюду входить в виде множителя, который не зависит от r , т. е. ведет себя как постоянная. Поэтому ради краткости множитель $f(\vartheta, \varphi)$ мы будем всюду опускать, т. е. рассуждать так, как если бы функция ψ зависела только от r . Это, очевидно, не нарушает общности рассуждений и их результатов.

2. До сих пор явный вид потенциальной функции $U(r)$ не использовался. Имея теперь в виду водородоподобный атом, положим $U(r) = -Ze^2/r$ и введем такие же обозначения, как в § 27, т. е.

$$\beta^2 = -2m\mathcal{E}/\hbar^2, \quad q = 2mZe^2/\hbar^2. \quad (33.6)$$

Тогда уравнение (33.5) запишется в виде

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \left(\frac{q}{r} - \beta^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \psi = 0. \quad (33.7)$$

Для его исследования применяем такой же метод, что и для исследования уравнения (27.1), т. е. вводим новую функцию $u(r)$ с помощью соотношения

$$\psi = \frac{u(r)}{r} e^{-\beta r}. \quad (33.8)$$

Тогда

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - 2\beta \frac{du}{dr} + \left[\frac{q}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = 0. \quad (33.9)$$

Ищем решение этого уравнения в виде ряда

$$u = \sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^k \quad (33.10)$$

и путем сравнения коэффициентов находим

$$\begin{aligned} \gamma(\gamma-1) - l(l+1) &= 0, \\ [k(k+1) - l(l+1)] a_{k+1} &= (2\beta k - q) a_k \quad \text{при } k \neq \gamma. \end{aligned} \quad (33.11)$$

Из первого уравнения получается либо $\gamma = l+1$, либо $\gamma = -l$. Значение $\gamma = -l$ должно быть отброшено по тем же соображениям, которые применялись при решении аналогичного вопроса в § 27. Таким образом, следует воспользоваться значением $\gamma = l+1$.

Для исследования сходимости ряда (33.10) из формулы (33.11) находим

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\beta k - q}{k(k+1) - l(l+1)}.$$

Асимптотически

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\beta}{k+1}.$$

Это выражение в точности совпадает с соответствующим выражением из § 27. Поэтому, как и раньше, заключаем, что ряд (33.10) должен обрываться. Из условия обрыва получаем прежнюю формулу (27.8) для энергии атома:

$$\mathcal{E} = -mZ^2e^4/(2\hbar^2n^2). \quad (33.12)$$

3. Из изложенного следует, что значения энергии в стационарных состояниях водородоподобного атома зависят только от главного квантового числа n . Но состояния с заданным n (т. е. с заданной энергией \mathcal{E}) могут отличаться одно от другого различными значениями квантовых чисел l и m (не путать с массой). Таким образом, одному и тому же значению \mathcal{E} соответствуют несколько различных квантовых состояний. В этом случае говорят, что состояние с энергией \mathcal{E} *вырождено*. Энергетический уровень \mathcal{E} называют также вырожденным.

Число независимых состояний, суперпозицией которых может быть получено заданное состояние с энергией \mathcal{E} , называется *степенью или кратностью вырождения*. Найдем степень вырождения для водородоподобного атома в состоянии с заданным главным квантовым числом n .

Рассмотрим сначала состояния, в которых (наряду с n) имеет определенное значение и число l . Воспользуемся формулой $\gamma = l + 1$, которая до сих пор еще не принималась во внимание. Имея в виду, что ряд (33.10) должен обрываться на члене n -й степени, запишем его в виде конечной суммы:

$$u = \sum_{k=l+1}^n a_k r^k = r^{l+1} \sum_{a=0}^{a=n-l-1} a_{l+a+1} r^a. \quad (33.13)$$

Отсюда видно, что главное квантовое число n имеет смысл старшего показателя степени в полиноме (33.13). Число l называется *орбитальным квантовым числом*. Оно определяет квадрат углового момента,

$$l^2 = l(l+1) \text{ (в единицах } \hbar^2).$$

Фиксируя n , подсчитаем число квантовых состояний, отличающихся одно от другого значениями l . Наименьшее значение l есть $l = 0$, наибольшее $l = n - 1$, так как в этом случае сумма (33.13) сводится к одному члену. Следовательно, при заданном n число l может принимать значения

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1), \quad (33.14)$$

т. е. всего n значений и соответствующих им квантовых состояний с определенными n и l . Функция u , как видно из (33.13),

имеет $n_r = n - l - 1$ узлов, если исключить из рассмотрения узел $r = 0$. Но число узлов, как известно (см. § 25, пункт 1), определяет номер волновой функции с заданным n . Поэтому главное квантовое число n можно также определить соотношением

$$n = n_r + l + 1. \quad (33.15)$$

Квантовое число n_r было введено еще Зоммерфельдом в старой квантовой теории и получило название *радиального квантового числа*.

Заметим теперь, что в состоянии с определенным l может иметь различные значения квантовое число m , определяющее проекцию углового момента на ось Z (оно называется *магнитным*). Именно:

$$m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, +1, \dots, +(l-1), +l, \quad (33.16)$$

т. е. всего $2l+1$ значений. Поэтому полное число квантовых состояний, с помощью которых может реализоваться состояние с заданным n , равно

$$N = \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = n^2. \quad (33.17)$$

В действительности, как будет показано в § 36, это число следует удвоить из-за наличия спина электрона. Таким образом, кратность вырождения энергетического уровня в водородонодном атоме равна $2n^2$.

§ 34. Энергетические уровни и спектральные серии щелочных металлов

1. В атомах щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) электронная оболочка содержит один наружный (валентный) электрон, сравнительно слабо связанный с ядром атома. То же относится к ионизованным атомам, если только они содержат по одному наружному (валентному) электрону (однократно ионизованный атом гелия, двукратно ионизованный атом лития, трехкратно ионизованный атом бериллия и т. д.). Переходы между энергетическими уровнями валентного электрона сопровождаются излучением или поглощением квантов сравнительно низких частот — из оптической области спектра. Остальные $Z-1$ электронов (Z — заряд ядра, выраженный в элементарных зарядах) вместе с ядром образуют сравнительно прочный остов, в электрическом поле которого движется валентный электрон. Изменения энергии квантовых уровней остова сравнительно велики и порождают рентгеновские спектры. Этот вопрос здесь рассматриваться не будет. Мы сосредоточим внимание только на излучении и поглощении света, связанных с поведением валентного электрона.