

Лекция 8.

Орбитальный механический и магнитный моменты электрона.

Выше мы ввели понятие момента количества движения электрона, обусловленного его движением по «орбите» вокруг атомного ядра. В дальнейшем об этом моменте мы будем говорить как об орбитальном механическом моменте электрона. Из курса электродинамики мы знаем, что если орбитальным механическим моментом обладает некоторая заряженная частица (например, электрон), у нее имеется также и магнитный момент. Величину этого магнитного момента проще всего вычислить для случая круговой орбиты (см. рис.8.1). Действительно, запишем выражение для магнитного момента

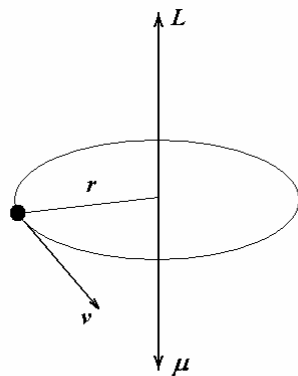


Рис.8.1. Орбитальный механический и магнитный моменты электрона.

$$\vec{\mu} = \frac{1}{c} i \vec{S}, \quad (8.1)$$

где $i = -e/T$ - ток в атоме, $T = 2\pi/\omega$ - круговая частота обращения электрона вокруг ядра, а $S = \pi r^2$ - площадь контура, охватываемого током (вектор \vec{S} направлен по нормали к поверхности и образует с направлением обтекания контура правовинтовую систему). Учитывая также, что орбитальный момент количества движения частицы есть

$$\vec{L} = [\vec{r} \times m\vec{v}],$$

из (8.1) получим

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2mc} \vec{L}. \quad (8.2)$$

Как видно, вектора \vec{L} и $\vec{\mu}$ направлены в противоположные стороны, что обусловлено отрицательным зарядом электрона. Величину $e/2mc$ называют гиромагнитным отношением. Гиромагнитным отношением (или g -фактором) часто также называют безразмерную величину отношения магнитного и механического моментов частицы (взятых по модулю):

$$g = \frac{\mu/L}{e/2mc} = 1. \quad (8.3)$$

Все выше сказанное относится к классической теории. Переход к квантовой теории осуществляется просто. Та связь между величинами, которая существует в классической теории, в квантовой теории переносится на операторы. Таким образом, мы можем ввести новый оператор – оператор магнитного момента частицы

$$\hat{\mu}_\ell = -\frac{e}{2mc} \hat{L}. \quad (8.4)$$

Нас прежде всего будет интересовать оператор z - проекции магнитного момента:

$$\hat{\mu}_{\ell_z} = -\frac{e}{2mc} \hat{L}_z. \quad (8.5)$$

Нетрудно видеть, что состояния с точно определенным значением z - проекции орбитального момента одновременно характеризуются точным значением z - проекции магнитного момента, причем

$$\mu_{\ell_z} = -\frac{e\hbar}{2mc} m_{\ell}. \quad (8.6)$$

Здесь $m_{\ell} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ - магнитное квантовое число. Величина $\mu_B = e\hbar/2mc$ определяет характерное значение атомного магнитного момента и носит специальное название – магнетон Бора. Численное значение $\mu_B = 0.927 \cdot 10^{-20}$ эрг/Гс.

Модуль магнитного момента электрона может принимать значения

$$|\mu_{\ell}| = \mu_B \sqrt{\ell(\ell+1)}, \quad (8.7)$$

здесь $\ell = 0, 1, 2, \dots$ - орбитальное квантовое число.

Экспериментальное определение атомных магнитных моментов.

При помещении частицы с магнитным моментом $\vec{\mu}$ во внешнее магнитное поле \vec{H} она приобретает дополнительную энергию

$$W = -(\vec{\mu} \vec{H}). \quad (8.8)$$

Выбирая направление оси z вдоль направления магнитного поля, перепишем (8.8) в виде

$$W = -\mu_z H.$$

Поскольку величина z - проекции магнитного момента принимает строго дискретный набор значений, то квантуется и величина дополнительной энергии атома в магнитном поле

$$\Delta E = -\mu_z H = m_{\ell} \mu_B H, \quad m_{\ell} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \ell. \quad (8.9)$$

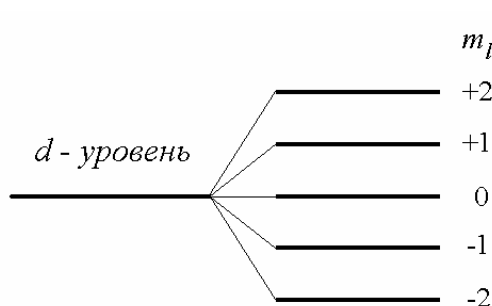


Рис.8.2. Схема расщепления d - уровня в магнитном поле.

То есть при наложении внешнего магнитного поля уровни, вырожденные по проекции орбитального момента, расщепляются на $2\ell + 1$ подуровней. Говорят также, что внешнее магнитное поле снимает вырождение по магнитному квантовому числу.

В качестве примера рассмотрим, как должно происходить расщепление d - состояния атома водорода, помещенного во внешнее магнитное поле с напряженностью H (см. рис.8.2). Очевидно, уровень расщепится на пять компонент, причем расстояние между соседни-

ми компонентами составляет $\mu_B H$. Фактически по числу компонент и величине расщепления можно экспериментально проверить выражение (8.9) и определить значение атомного магнитного момента. Однако, с практической точки зрения удобнее поступить иначе – исследовать расщепление атомного пучка при пролете через область неоднородного магнитного поля. Такие опыты впервые были осуществлены О.Штерном и В.Герлахом² в 1922 году. Схема опыта приведена на рис.8.3. В неоднородном магнитном поле (ось z направим вдоль градиента магнитного поля) на атом, обладающий магнитным моментом, действует сила

$$F = -\mu_z \frac{\partial H}{\partial z}.$$

¹ На самом деле, сделанное утверждение совершенно не очевидно. Более строгий путь рассуждений будет приведен позже.

² О.Стерн (1888-1969), В.Герлач (1889-1979) – немецкие физики – экспериментаторы.

В результате пучок расщепляется на $2\ell + 1$ компонент. По величине расщепления с учетом конкретной геометрии установки могут быть измерены значения атомных магнитных моментов.

Некоторые результаты опытов оказались неожиданными. Казалось бы, наша теория предсказывает, что число компонент должно быть обязательно нечетным. Однако, в некоторых экспериментах было обнаружено четное число компонент, на которые расщепился атомный пучок. Например, невозбужденный пучок атомов водорода расщепляется на две компоненты, хотя, казалось бы, он вообще не должен расщепляться, так как в основном состоянии у атома водорода $\ell = 0$. Фактически это означает, что у атома имеется еще какой-то магнитный момент, не связанный с орбитальным движением электронов.

Ранее также было выяснено, что спектральные линии ряда атомов (водорода и щелочных металлов) образуют дуплеты, т.е. совокупность двух близко расположенных линий. Для объяснения этой тонкой структуры спектра Дж.Уленбек и С.Гаудсмит³ в 1925 году выдвинули гипотезу, согласно которой электрон обладает собственным механическим и связанным с ним магнитным моментом. Этот собственный механический момент электрона был назван спином.

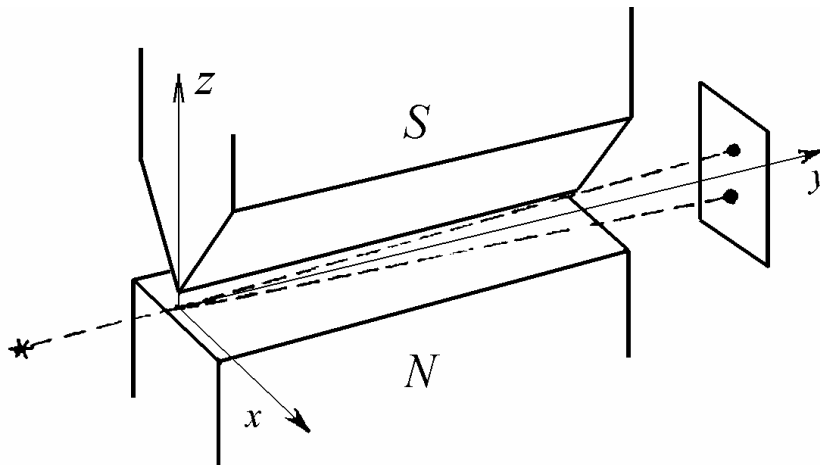


Рис.8.3. Схема опытов Штерна и Герлаха.

Собственный механический и магнитный моменты электрона. Спин.

Таким образом, мы пришли к пониманию того, что у электрона в атоме помимо орбитального момента количества движения существует еще и собственный механический и связанный с ним магнитный момент⁴. При этом, если в s - состоянии происходит расщепление пучка атомов на две компоненты, то по аналогии с рассмотренной выше теорией электрону следует приписать значение спинового квантового числа $s = 1/2$. Тогда возможные значения проекции собственного механического момента электрона на выделенную ось z будут принимать два возможных значения и характеризоваться квантовым числом $m_s = \pm 1/2$, а число компонент расщепления будет равно $2s + 1 = 2$. Что касается самих величин квадрата спинового момента и его проекции на ось z , то

$$S^2 = \hbar^2 s(s+1) = \frac{3}{4} \hbar^2, \quad (8.10)$$

$$S_z = m_s \hbar = \pm \hbar/2. \quad (8.11)$$

³ G.Uhlenbeck (1900-1988), S.Goudsmit (1902-1978) – американские физики – теоретики.

⁴ Попытка классического трактования спина заключается в рассмотрении электрона, как некоторого шарика (например, с размером, равным классическому радиусу электрона) вращающегося вокруг собственной оси. Такая картина, однако, не может быть признана удовлетворительной. Даже если распределить заряд по экватору шарика, окажется, что угловая скорость его вращения должна быть слишком большой: линейная скорость на экваторе превысит скорость света. Спин следует рассматривать, как такое же «врожденное» свойство электрона, как, например, масса или заряд.

Таким образом, абсолютная величина z - проекции спина электрона равняется $\hbar/2$. Именно в этом смысле говорят, что спин электрона равен одной второй.

Из опытов Штерна и Герлаха, зная величину градиента магнитного поля $\partial H/\partial z$, а также геометрические размеры установки, можно установить саму величину собственного магнитного момента электрона. Оказалось, что величина гиромагнитного отношения для спинового момента электрона в два раза больше, чем для орбитального⁵, т.е. мы можем записать

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{mc} \vec{S}. \quad (8.12)$$

В этом случае для g - фактора находим

$$g = \frac{\mu_s/S}{e/2mc} = 2.$$

В рамках формализма квантовой теории соотношение (8.12) надо понимать как соотношение между операторами спина и собственного магнитного момента электрона

$$\hat{\mu}_s = -\frac{e}{mc} \hat{S}, \quad \hat{\mu}_{s_z} = -\frac{e}{mc} \hat{S}_z \quad (8.13)$$

Тогда, очевидно, дополнительная энергия системы с заданным значением величины z - проекции спинового момента во внешнем однородном магнитном поле будет равна⁶

$$\Delta E = -\mu_{s_z} H = \pm \mu_B H. \quad (8.14)$$

С математической точки зрения спиновому движению электрона надо поставить в соответствие еще одну (четвертую) степень свободы, причем соответствующая координата, описывающая спиновое движение, принимает всего два возможных значения. Тогда наиболее естественно задать состояния с проекцией спина на выделенную ось z в виде двурядных столбцов: например, состоянию с проекцией спина на ось z , равной $+\hbar/2$, ставится в соответствие столбец $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, а состоянию с $S_z = -\hbar/2$ - столбец $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. В

дальнейшем такие спиновые состояния электрона мы будем обозначать функциями $\chi(m_s = 1/2)$ и $\chi(m_s = -1/2)$:

$$\chi(m_s = 1/2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi(m_s = -1/2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (8.15)$$

Произвольное спиновое состояние электрона, очевидно, есть столбец $\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$. Поскольку

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (8.16)$$

то $|\alpha|^2$ есть вероятность того, что при измерении будет обнаружена величина проекции, равная $+\hbar/2$ (в единицах \hbar), а $|\beta|^2$ - есть вероятность того, что при измерении будет об-

⁵ С теоретической точки зрения наличие у электрона собственного механического момента (спина) является прямым следствием релятивистского волнового уравнения Дирака. Из этого уравнения также следует, что величина гиромагнитного отношения для спинового момента ровно в два раза больше, чем для орбитального момента. Следует, однако, иметь в виду, что уравнение Дирака было получено в 1928 году, т.е. позже, чем эти факты были установлены экспериментально.

⁶ Для справедливости этих рассуждений важно полагать, что электрон находится в состоянии с нулевым значением орбитального момента.

наружена величина проекции, равная $-1/2$. При этом, естественно, $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Наша задача теперь определить операторы спина $\hat{S} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$, которые действуют в пространстве спиновых функций. Очевидно, такие операторы – матрицы размера 2×2 . Их можно записать в следующем виде:

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}, \quad (8.17)$$

где

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (8.18)$$

Матрицы (8.18) называются матрицами Паули⁷ и представляют собой основу математической теории спина.

Принципиально важным для дальнейшего является утверждение, что все соотношения, которые были ранее получены для операторов орбитального момента \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z , являющихся дифференциальными операторами и действующими в пространстве функций с интегрируемым квадратом модуля, оказываются справедливыми и для матричных операторов \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z , действующих в пространстве двурядных столбцов.

Проверим, прежде всего, что введенные нами состояния (8.15) действительно являются собственными состояниями оператора z - проекции спина с собственными значениями $S_z = \pm \hbar/2$. Действительно:

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (8.19)$$

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$\text{т.е. } \hat{S}_z \chi(m_s = \pm 1/2) = \pm \frac{\hbar}{2} \chi(m_s = \pm 1/2).$$

В качестве другого примера проверим правила коммутации операторов \hat{S}_x и \hat{S}_y . Вычисляя

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} = 2i\hat{\sigma}_z,$$

получим

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = \frac{\hbar^2}{4} \cdot 2i\hat{\sigma}_z = i\hbar\hat{S}_z, \quad (8.20)$$

т.е. соотношение эквивалентное (4.93).

Ведем теперь оператор квадрата спинного момента \hat{S}^2 :

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\hat{\sigma}_x^2 + \hat{\sigma}_y^2 + \hat{\sigma}_z^2) = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 \hat{I}.$$

⁷ W.Pauli (1900-1958) – физик –теоретик, Нобелевская премия (1945).

Здесь \hat{I} - единичная матрица. Следовательно,

$$\hat{S}^2 \chi(m_s = \pm 1/2) = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi(m_s = \pm 1/2) = \hbar^2 s(s+1) \chi(m_s = \pm 1/2), \quad (8.21)$$

где квантовое число $s = 1/2$.

Произвольное спиновое состояние электрона (любой частицы со спином $1/2$), очевидно, может быть описано столбцом $\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$, где α и β - комплексные числа, причем $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Нетрудно убедиться, что такое состояние является собственным состоянием оператора \hat{S}^2 с собственным значением $\hbar^2 s(s+1)$, однако, в общем случае, не является собственным для оператора \hat{S}_z . При этом физический смысл коэффициентов α и β заключается в том, что квадраты их модуля определяют вероятности обнаружить проекции спинового момента на ось Z , равные $+1/2$ и $-1/2$ соответственно.

Обсудим еще вычисление среднего значения проекции спина на любую из координатных осей в заданном состоянии $\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$. Очевидно, поступать надо так:

$$\langle S_i \rangle = (\alpha^* \ \beta^*) \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_i \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad (8.22)$$

где $i = x, y, z$ - любая из координатных осей.

Таким образом, на ряде примеров мы действительно убедились в том, для спинового и орбитального моментов количества движения действуют одни и те же правила. В частности, существует такой набор состояний, в которых точно одновременно определены квадрат момента и его проекция на одну из осей (наиболее удобно выбирать ось z). В центрально - симметричном поле атома можно построить набор стационарных состояний с точно определенными значениями L^2 и L_z . Поскольку рассматриваемый нами атомный гамильтониан не зависит явно от спинового момента количества движения, стационарные состояния электрона можно также характеризовать точно определенными значениями S^2 и S_z . Это означает, что к введенным нами квантовым числам n, ℓ, m_ℓ можно добавить еще два - s и m_s . Квантовое число s для одноэлектронной системы, конечно, является излишним: его значение всегда $s = 1/2$. Что касается квантового числа m_s , то оно может принимать всего два значения $m_s = \pm 1/2$. Итак, состояние электрона в произвольном центрально - симметричном потенциале характеризуется четырьмя квантовыми числами n, ℓ, m_ℓ, m_s . Задание набора этих квантовых чисел означает, что определена волновая функция стационарного состояния

$$\Psi(\vec{r}, \sigma) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \cdot \chi(m_s). \quad (8.23)$$

Здесь явно указана зависимость полной волновой функции от спиновой переменной σ . Ранее мы имели дело лишь с пространственной частью волновой функции $\psi(\vec{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)$.

Отметим, что с учетом спина, кратность вырождения состояний в произвольном центрально - симметрично поле равна $g = 2(2\ell + 1)$. В случае кулоновского потенциала вследствие наличия «случайного» вырождения теперь имеем $g = 2n^2$.

Сложение невзаимодействующих моментов количества движения.

Таким образом, электрон в атоме обладает орбитальным и спиновым моментами количества движения. Поэтому естественно встает вопрос о значении суммарного момента количества движения электрона в атоме. Аналогичная проблема возникает и в двухэлектронной системе, где часто оказывается необходимым определить возможные значения суммарного орбитального момента двух атомных электронов.

Поэтому в данном разделе на примере сложения орбитальных моментов количества движения двух частиц (электронов) мы рассмотрим общую постановку задачи о сложении моментов количества движения двух невзаимодействующих частиц⁸. При этом мы будем полагать, что правила полученные нами, будут справедливы для сложения моментов любой природы (например, орбитального и спинового моментов электрона, спиновых моментов двух электронов, орбитального момента одного электрона и полного механического момента другого электрона и т.д.).

Итак, пусть имеются два невзаимодействующих электрона, характеризующихся совокупностью орбитальных и магнитных квантовых чисел ℓ_1, m_1 и ℓ_2, m_2 соответственно⁹. Это значит, что состояние двухэлектронной системы представимо в виде

$$\psi(1,2) = \psi_{\ell_1 m_1}(1) \psi_{\ell_2 m_2}(2) \equiv |\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle. \quad (8.24)$$

Здесь аргументы «1» и «2» означают совокупность координат первого и второго электрона. При заданных значениях ℓ_1 и ℓ_2 полное число таких состояний – $(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)$.

Введем операторы полного момента и полной проекции момента количества движения

$$\hat{L} = \hat{\ell}_1 + \hat{\ell}_2, \quad \hat{L}_z = \hat{\ell}_{z1} + \hat{\ell}_{z2}. \quad (8.25)$$

Здесь и далее при рассмотрении многоэлектронных систем мы будем использовать малые буквы для обозначения момента (проекции момента) конкретного электрона, а большие – для обозначения тех же величин, характеризующих всю совокупность атомных электронов.

Нетрудно установить следующие коммутационные соотношения для введенных нами операторов. Поскольку операторы $\hat{\ell}_1$ и $\hat{\ell}_2$ действуют в различных подпространствах, то

$$[\hat{\ell}_1^2, \hat{\ell}_2^2] = 0, \quad [\hat{\ell}_{z1}, \hat{\ell}_{z2}] = 0, \quad [\hat{\ell}_i^2, \hat{\ell}_{jz}] = 0, \quad i, j = 1, 2.$$

Кроме того, нетрудно показать, что

$$[\hat{L}^2, \hat{\ell}_i^2] = 0, \quad i = 1, 2.$$

Также, каждый из операторов квадрата момента коммутирует со своей проекцией. Однако,

$$[\hat{L}^2, \hat{\ell}_{iz}] \neq 0, \quad i = 1, 2. \quad (8.26)$$

Это означает, что помимо набора квантовых чисел ℓ_1, m_1 и ℓ_2, m_2 , характеризующих состояние двухэлектронной системы, можно ввести и другой набор, а именно – ℓ_1, ℓ_2, L, M_L , где квантовые числа L и M_L определяют квадрат полного момента двух

⁸ Оговорка о невзаимодействующих частицах (невзаимодействующих моментах) важна, поскольку только в случае невзаимодействующих частиц можно говорить об одночастичных волновых функциях и приписать каждой из частиц определенные значения орбитального и магнитного квантовых чисел.

⁹ В этом разделе, чтобы не загромождать формулы, величину z – проекции орбитального момента мы будем обозначать числом m , а не m_ℓ .

электронов и величину его проекции на ось z . При этом в состоянии с заданным полным моментом L величины z - проекции моментов каждого из электронов не могут быть определены точно. Таким образом, мы имеем два набора базисных функций, описывающих состояние двухэлектронной системы

$$|\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle \text{ и } |\ell_1, \ell_2, L, M_L\rangle. \quad (8.27)$$

Мы хотим определить, какие значения может принимать полный момент и его z - проекция в состоянии $|\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle$.

Поскольку $|\ell_1, \ell_2, L, M_L\rangle$ есть собственная функция оператора \hat{L}_z , то

$$\hat{L}_z |\ell_1, \ell_2, L, M_L\rangle = \hbar M_L |\ell_1, \ell_2, L, M_L\rangle.$$

С другой стороны

$$\begin{aligned} \hat{L}_z |\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle &= (\hat{\ell}_{1z} + \hat{\ell}_{2z}) |\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle = \\ &= \hat{\ell}_{1z} |\ell_1, m_1\rangle + \hat{\ell}_{2z} |\ell_2, m_2\rangle = \hbar(m_1 + m_2) |\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle. \end{aligned} \quad (8.28)$$

Сопоставление (8.27) и (8.28) дает

$$M_L = m_1 + m_2. \quad (8.29)$$

Полученное правило сложения проекций момента количества движения позволяет решить вопрос о максимальном и минимальном значении полного орбитального момента в состоянии $|\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle$. Как видно из (8.29), максимальное значение проекции полного орбитального момента есть

$$M_L = \ell_1 + \ell_2.$$

Поскольку максимально возможное значение магнитного квантового числа равно орбитальному квантовому числу, мы приходим к выводу, что максимальное значение полного орбитального момента есть

$$L_{\max} = \ell_1 + \ell_2.$$

Такое значение соответствует ситуации, когда вектора $\vec{\ell}_1$ и $\vec{\ell}_2$ «параллельны» друг другу. Минимальное же значение L соответствует случаю, когда вектора $\vec{\ell}_1$ и $\vec{\ell}_2$ «антипараллельны»¹⁰. Для этого случая

$$L_{\min} = |\ell_1 - \ell_2|.$$

Таким образом,

$$|\ell_1 - \ell_2| \leq L \leq \ell_1 + \ell_2, \text{ через единицу,}$$

или

$$L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \ell_1 + \ell_2 - 2, \dots, |\ell_1 - \ell_2| + 1, |\ell_1 - \ell_2|, \quad (8.30)$$

всего $(2\ell_2 + 1)$ или $(2\ell_1 + 1)$ значений. Нетрудно видеть, что, как и следовало ожидать, полное число состояний в базисе $|\ell_1, \ell_2, L, M_L\rangle$ также равно $(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)$. Действительно (мы полагаем, что $\ell_1 \geq \ell_2$):

$$\sum_{L=|\ell_1-\ell_2}^{\ell_1+\ell_2} (2L+1) = \frac{(2(\ell_1 + \ell_2) + 1) + (2(\ell_1 - \ell_2) + 1)}{2} (2\ell_2 + 1) = (2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1).$$

¹⁰ Слова «параллельны» и «антипараллельны» здесь взяты в кавычки, поскольку даже в состоянии с максимально возможной величиной проекции момента количества движения вектор момента направлен под углом к оси квантования (ось z), что формально делает невозможным существование параллельной (антипараллельной) ориентации векторов ℓ_1 и ℓ_2 в пространстве.

Отметим еще раз, что сформулированное правило (8.30) справедливо при сложении моментов любой природы.

Рассмотрим несколько примеров.

1. Пусть имеются два электрона, один из которых находится в p , а другой в d состоянии. Определить возможные значения полного орбитального момента. В рассматриваемом случае $\ell_1 = 1$, $\ell_2 = 2$. Поэтому, в соответствии с (8.30), находим $L = 1, 2, 3$, то есть возможны P , D и F состояния.

2. Определить возможные значения полного спинового момента двух электронов. Поскольку $s_1 = s_2 = 1/2$, то, очевидно, $S = 0, 1$. Про эти два случая иногда говорят, что спины параллельны, или антипараллельны друг другу.

3. Электрон в атоме находится в состоянии с орбитальным моментом, равным ℓ . Определить значение полного механического момента $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$. По правилу (8.30) находим, что для s -состояния квантовое число $j = 1/2$, для состояний с ненулевым орбитальным моментом $j = \ell \pm 1/2$.

Систематика состояний атома водорода.

Введение в теорию спинового момента электрона, а также рассмотренная выше процедура сложения моментов количества движения заставляет нас вернуться еще раз к систематике состояний водородного атома. Ранее мы показали, что произвольное состояние атома водорода характеризуется четырьмя квантовыми числами

$$n, \ell, m_\ell, m_s.$$

Теперь у нас еще и другой набор

$$n, \ell, j, m_j.$$

В отсутствие взаимодействия между моментами $\vec{\ell}$ и \vec{s} оба этих набора равноценны. В литературе принято характеризовать стационарные состояния атома водорода квантовыми числами n, ℓ, j . Записывается так - $n\ell_j$. Например, основное состояние - $1s_{1/2}$, нижние возбужденные состояния - $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$. Все последние три состояния в

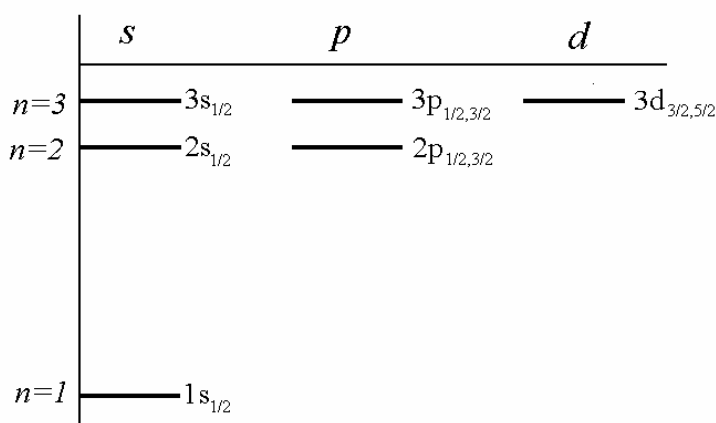


Рис. 8.4. Диаграмма энергетических уровней атома водорода.

рассматриваемых нами приближениях являются вырожденными. Более того, каждое из этих состояний содержит набор подуровней с различными значениями квантового числа m_j ($m_j = -j, \dots, j$, всего $2j+1$ значений), которые оказываются вырожденными в произвольном центрально - симметричном поле. Энергетическая диаграмма уровней атома водорода с введенными обозначениями приведена на рис.8.4.

Однако мы знаем, что с орбитальным механическим и спиновым моментами электрона связаны соответствующие магнитные моменты. Наличие у атомного электрона этих магнитных моментов приводит к возникновению так называемого спин - орбитального взаимодействия, которое мы до настоящего времени не рассматривали. Значит,

при вычислении положения энергетических уровней в спектре атома водорода при записи гамильтониана системы мы не учитывали слагаемое, описывающее спин – орбитальное взаимодействие, и наши предыдущие расчеты (см. Л_7) нуждаются в уточнении. Оказывается, энергия спин – орбитального взаимодействия весьма мала по сравнению с энергией электростатического взаимодействия электрона с атомным ядром. Поэтому поправки к уровням энергии будут малы и могут быть найдены в рамках теории возмущений.

Приближенное решение стационарного уравнения Шредингера. Теория возмущений.

Рассмотрим сначала общие принципы нахождения поправок к уровням энергии и волновым функциям стационарных состояний в рамках теории возмущений. Рассмотрим следующую задачу. Пусть имеется некоторая квантовая система, описываемая гамильтонианом \hat{H}_0 , причем мы знаем решение задачи на собственные значения и собственные функции

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n. \quad (8.31)$$

Пусть также имеется другая система, гамильтониан которой записывается в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (8.32)$$

Нас интересуют собственные значения и собственные функции этого гамильтониана.

В дальнейшем оператор \hat{V} мы будем называть оператором возмущения. Если это возмущение мало, то естественно ожидать, что собственные значения и собственные функции гамильтониана \hat{H} будут близки к решению задачи (8.31). Наша задача – найти в такой ситуации приближенное решение задачи

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}) \tilde{\psi}_n = \varepsilon_n \tilde{\psi}_n. \quad (8.33)$$

Сформулированная задача является широко распространенной. Например, \hat{H}_0 – атомный гамильтониан, учитывающий кинетическую энергию электрона и его кулоновское взаимодействие с ядром, а \hat{V} – описывает спин – орбитальное взаимодействие в атоме, которое можно учесть по теории возмущений.

Общий подход к решению задачи (8.33) заключается в следующем. Будем искать энергии стационарных состояний и соответствующие им волновые функции в виде

$$\varepsilon_n = E_n + \delta E_n, \quad \tilde{\psi}_n = \psi_n + \delta \psi_n, \quad (8.34)$$

где поправки δE_n и $\delta \psi_n$ к уровням энергии и волновым функциям стационарных состояний полагаются малыми.

Подставляя представление (8.34) в уравнение (8.33), и учитывая слагаемые только первого порядка малости, получим:

$$\hat{H}_0 \psi_n + \hat{H}_0 \delta \psi_n + \hat{V} \psi_n = E_n \psi_n + \delta E_n \psi_n + E_n \delta \psi_n. \quad (8.35)$$

Для получения поправки к уровню энергии δE_n домножим уравнение (8.35) на ψ_n^* и проинтегрируем по всей области определения волновой функции. Получим

$$\delta E_n = \int \psi_n^* \hat{V} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* (\hat{H}_0 - E_n) \delta \psi_n d\tau. \quad (8.36)$$

Покажем теперь, что второй интеграл в (8.36) обращается в нуль. Поскольку набор функций $\{\psi_n\}$ образует полный базис, то возможно представление поправки $\delta \psi_n$ к функции в виде

$$\delta \psi_n = \sum_m c_m \psi_m. \quad (8.37)$$

Тогда второе слагаемое в (8.36) преобразуется к виду

$$\int \psi_n^* (\hat{H}_0 - E_n) \delta \psi_n d\tau = \sum_m c_m \int \psi_n^* (E_m - E_n) \psi_m d\tau = 0$$

и равно нулю в силу условия ортогональности собственных функций гамильтониана \hat{H}_0 . Таким образом, для поправки к уровням энергии окончательно получаем

$$\delta E_n = \int \psi_n^* \hat{V} \psi_n d\tau, \quad (8.38)$$

т.е. дополнительная энергия может быть вычислена как среднее значение энергии возмущения, вычисленной на невозмущенных волновых функциях. Выражение (8.38) символически также записывают в виде:

$$\delta E_n = \langle \psi_n | \hat{V} | \psi_n \rangle \equiv \langle n | \hat{V} | n \rangle = V_{nn}. \quad (8.39)$$

Интеграл вида (8.38) называют матричным элементом оператора \hat{V} . Как видно, в данном случае речь идет о диагональном элементе, а в общем случае вся совокупность элементов V_{mn} образует матрицу оператора возмущения \hat{V} .

Вычислим теперь поправки к волновым функциям стационарных состояний $\delta \psi_n$. Умножая (8.35) на ψ_k^* ($k \neq n$) и интегрируя по всей области определения волновой функции, получим

$$\langle \psi_k | \hat{H}_0 | \delta \psi_n \rangle + V_{kn} = E_n \langle \psi_k | \delta \psi_n \rangle. \quad (8.40)$$

Здесь $V_{kn} = \int \psi_k^* \hat{V} \psi_n d\tau$ - недиагональный матричный элемент оператора возмущения \hat{V} , построенный на волновых функциях невозмущенного состояния. Подставляя в (8.40) функцию $\delta \psi_n$ в виде разложения (8.37), получим

$$c_k = V_{kn} / (E_n - E_k),$$

т.е. поправка к волновой функции n -го стационарного состояния имеет вид:

$$\delta \psi_n = \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n - E_k} \psi_k, \quad (8.41)$$

а полная волновая функция n -го возмущенного стационарного состояния записывается в виде

$$\tilde{\psi}_n = \psi_n + \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n - E_k} \psi_k + \dots \quad (8.42)$$

Про выражение (8.42) иногда говорят, что возмущение «подмешивает» к n -му стационарному состоянию другие стационарные состояния невозмущенного гамильтониана.

Таким образом, выражения (8.38) (или (8.39)) и (8.42) дают решение поставленной нами задачи в первом порядке теории возмущений.

Полученные нами выражения позволяют сформулировать условия применимости полученных результатов. Необходимо потребовать, чтобы поправки к положению энергетических уровней и волновым функциям были малыми. Это, очевидно, возможно при выполнении условий

$$V_{nn} \ll |E_n - E_k|, \quad V_{kn} \ll |E_n - E_k|, \quad (8.44)$$

т.е. матричные элементы оператора возмущения должны быть малы по сравнению с разностью невозмущенных энергий данного уровня и любого другого уровня системы. Неравенства (8.44), фактически, можно рассматривать как условия малости оператора возмущения \hat{V} по сравнению с невозмущенным гамильтонианом \hat{H}_0 .

Может так оказаться, что поправка к положению энергетического уровня в первом порядке теории возмущений оказывается равной нулю. Тогда необходимо рассматривать влияние возмущения во втором порядке малости. Проводя рассуждения, аналогичные приведенным выше, нетрудно получить

$$\delta E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} |V_{kn}|^2 / (E_n - E_k). \quad (8.44)$$

Мы пришли к выводу, что поправки к уровням энергии и волновым функциям зависят не только от величины возмущения, но и от структуры энергетического спектра. В частности, если спектр оказывается вырожденным, то наши поправки оказываются бесконечно велики даже при сколь угодно малой величине оператора возмущения. Поэтому фактически рассмотренная схема может быть использована лишь для систем с невырожденным энергетическим спектром. Мы не будем рассматривать вариант теории возмущений для вырожденных состояний. Из сказанного выше ясно, что «перемешивание» группы вырожденных состояний оказывается существенным при любой величине возмущения. Однако, оказывается, что в случае, если оператор возмущения имеет совпадающий набор собственных функций с невозмущенным гамильтонианом (в этом случае матрица оператора возмущения является диагональной в базисе гамильтониана \hat{H}_0) результаты, полученные нами, оказываются справедливыми и при наличии в системе вырождения.

Задачи.

- 8.1. Найти собственные состояния операторов \hat{S}_x и \hat{S}_y .
- 8.2. Определить средние значения проекции спина электрона на оси x , y и z в состоянии $\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$, $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$.
- 8.3. Каковы могут быть суммарные значения спинового момента трех электронов?
- 8.4. Чему могут быть равны суммарные значения орбитального момента трех электронов, каждый из которых находится в p , d и f состояниях соответственно.
- 8.5. Совокупность атомных электронов характеризуется суммарным орбитальным моментом $L = 2$ и суммарным спиновым моментом $S = 3/2$. Определить возможные значения полного механического момента электронной оболочки атома.
- 8.6. Определить уровни энергии одномерного ангармонического осциллятора $U = m\omega^2 x^2 / 2 + \alpha x^4$. Ангармоническую добавку считать малой.
- 8.7. В рамках теории возмущений определить энергетический спектр и волновые функции стационарных состояний системы связанных линейных гармонических осцилляторов с гамильтонианом $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \alpha(x_1 - x_2)^2$, где $\hat{H}_i = \hat{T}_i + m\omega_0^2 x_i^2 / 2$ - гамильтониан гармонического осциллятора с частотой ω_0 , α - константа связи. Сравнить с точным решением задачи (см. задачу (6.8)).