Л Е К Ц И Я 10

ОРБИТАЛЬНЫЙ МОМЕНТ ИМПУЛЬСА

Дальше мы намерены перейти к анализу движения частицы в центральном поле. Как и в классической физике, здесь очень важную роль играет момент импульса. Но в квантовой механике бывает два момента импульса - связанный с движением частицы и имеющий классический аналог, и не связанный с движением частицы, собственный момент, не имеющий классического аналога. Первый называется орбитальным, второй - спином. Сейчас будем рассматривать только *орбитальный момент импульса*.

В классической механике

$$\mathbf{L} = \mathbf{r}\times\mathbf{p}.$$

Эта формула переносится и в квантовую механику, но для операторов:

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

В декартовых координатах в **r**-представлении компоненты имеют вид:

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

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

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

Это можно записать единообразно:

$$\hat{L}_j = i\hbar\varepsilon_{jkl}\left(x_k\frac{\partial}{\partial x_l} - x_l\frac{\partial}{\partial x_k}\right).$$

Здесь ε_{jkl} --символ Леви-Чевита: антисимметричен по всем индексам и нормирован условием $\varepsilon_{123} = +1$. Компоненты с разными значками отличны от нуля, а если хотя бы одна пара одинаковых индексов, то равны 0. При этом

$$\varepsilon_{123} = \varepsilon_{312} = \varepsilon_{231} = +1, \quad \varepsilon_{213} = \varepsilon_{321} = \varepsilon_{132} = -1.$$

Используя коммутации

$$\left[\hat{x}_j, \hat{x}_k\right] = \left[\hat{p}_j, \hat{p}_k\right] = 0, \left[\hat{x}_j, \hat{p}_k\right] = i\hbar\delta_{jk}\hat{I},$$

легко показать, что

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = i\hbar\hat{L}_z, \left[\hat{L}_z, \hat{L}_x\right] = i\hbar\hat{L}_y, \left[\hat{L}_y, \hat{L}_z\right] = i\hbar\hat{L}_x,$$

т.е.

$$\left[\hat{L}_j, \hat{L}_k\right] = i\hbar\varepsilon_{jkl}\hat{L}_l.$$

Важную роль играет оператор квадрата момента

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

который коммутирует с операторами компонентов момента:

$$\left[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_j\right] = \hat{0}.$$

Дальнейший анализ удобно проводить в сферических координатах

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

Довольно нудные выкладки по замене переменных дают:

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

$$\hat{L}_y = -i\hbar(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - ctg\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi})$$

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

Особенно важным является последнее соотношение. Проверим его

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} = -i\hbar\left\{\frac{\partial x}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial z}\right\} =$$
$$= -i\hbar\left\{-r\sin\varphi\sin\theta\frac{\partial}{\partial x} + r\cos\varphi\sin\theta\frac{\partial}{\partial y} + 0\right\} =$$
$$= -i\hbar\left\{-y\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial y}\right\} = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \hat{L}_z.$$

Не менее важен оператор $\hat{\mathbf{L}}^2$.

В сферических координатах он с точностью до множителя совпадает с угловой частью оператора Лапласа:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2\nabla_{\theta,\varphi}{}^2 = -\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}.$$

Напомним, что полный оператор Лапласа есть

$$\nabla^2 \equiv \Delta = \nabla_r{}^2 + \nabla^2_{\theta,\varphi} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \nabla^2_{\theta,\varphi}.$$

Все операторы момента содержат только θ и φ, но не r. Поэтому их собственные функции могут содержать любую зависимость от r, которая нас не интересует. Считаем поэтому, что все происходит на сфере единичного радиуса, а потому

$$\psi = \psi(\theta,\varphi).$$

Ставим задачу на отыскание общих собственных функций взаимно коммутирующих операторов $\hat{\mathbf{L}}^2$ и $\hat{L}_z$:

$$\hat{\mathbf{L}}^2\psi(\theta,\varphi) = \mathbf{L}^2\psi(\theta,\varphi)$$

$$\hat{L}_z\psi(\theta,\varphi) = L_z\psi(\theta,\varphi)$$

и вводим обозначения

$$\mathbf{L}^2 = \lambda\hbar^2,\ L_z = m\hbar,$$

так что в явном виде уравнения запишутся как

$$\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - \lambda\right\}\psi(\theta,\varphi) = 0$$

$$-i\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi(\theta,\varphi) = m\psi(\theta,\varphi).$$

Решения должны быть: непрерывными, конечными и однозначными. В курсе математической физики доказывается, что решения нашей задачи существуют только при

$$\lambda = l(l+1),\text{ где } l = 0,1.2,...$$

и $m = m$, где m- целые числа из интервала $-l \leq m \leq l$.

Таким образом, каждому неотрицательному целому l отвечает $2l+1$ независимых решения с разными m.

Они называются *сферическими функциями* (гармониками) и имеют вид

$$\psi_{lm}(\theta,\varphi) = Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{(l-m)!(2l+1)}{(l+m)!\,4\pi}}\,P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi},$$

присоединенные полиномы (хотя и не полиномы) Лежандра

$$P_l^m(z) = (1-z^2)^{\frac{m}{2}}\frac{1}{2^l l!}\frac{d^{l+m}}{dz^{l+m}}(z^2-1)^l,\ m>0.$$

и выражаются через обычные полиномы Лежандра:

$$P_l^m(z) = (1-z^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^m}{dz^m}\mathrm{P}_l(z),\ \mathrm{P}_l(z) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dz^l}(z^2-1)^l.$$

Сферические гармоники образуют ортонормированную систему функций на сфере единичного радиуса:

$$\int d\Omega Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{l'm'}(\theta,\varphi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'},$$

где

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$$

есть элемент телесного угла (или элемент площади сферы с R=1). Кроме того, на этой сфере они образуют базис, так что

$$\psi(\theta,\varphi) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} C_{lm}Y_{lm}(\theta,\varphi),\ C_{lm} = \int d\Omega Y_{lm}^{*}(\theta,\varphi)\psi(\theta,\varphi).$$

Сферические функции обладают свойством

$$Y_{lm}^{*}(\theta,\varphi) = (-1)^{m}\, Y_{lm}(\theta,\varphi).$$

Итак, мы установили, что орбитальный момент квантуется. Квадрат его принимает значения

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1),\ l = 0,1,2,...$$

а проекция на ось z - значения

$$L_z = \hbar m, \quad -l \le m \le l$$

ДВИЖЕНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ПОЛЕ

Центральное поле - это такое, для которого

$$V = V(r), r \equiv |\mathbf{r}|.$$

Гамильтониан

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathrm{r})$$

записываем в сферических координатах. Учитывая, что

$$\nabla^2 = \nabla r^2 + \frac{1}{r^2}\nabla_{\varphi\theta}{}^2,$$

и вспоминая, что

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2\nabla_{\varphi\theta}{}^2, \hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi},$$

получим

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{\mathbf{L}}^2 + V(\mathrm{r}).$$

Отсюда видно, что

$$\left[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2\right] = \hat{0}, \left[\hat{H}, \hat{L}_z\right] = \hat{0},$$

поскольку $\hat{\mathbf{L}}^2$ и $\hat{L}_z$ не включают $\frac{\partial}{\partial r}$, а потому коммутируют с V(r), и поскольку

$$\left[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\right] = \hat{0}.$$

Таким образом, энергия, квадрат момента импульса и его проекция совместно измеримы. Поэтому они имеют общие собственные функции. Таковые и будем искать. Так как собственные функции $\hat{H}$ - решения стационарного уравнения Шредингера:

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

то ищем решения с определенными $\mathbf{L}^2$ и L_z:

$$\psi = \psi_{E,l,m}(r,\theta,\varphi),$$

где l характеризует $\mathbf{L}^2$, m характеризует L_z.

Но общие собственные функции $\hat{\mathbf{L}}^2$ и $\hat{L}_z$ нам известны - при фиксированном r (на сфере) это сферические гармоники $Y_{lm}(\theta,\varphi)$:

$$\hat{\mathbf{L}}^2\, Y_{lm}(\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1)\, Y_{lm}(\theta,\varphi), \quad \hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = \hbar m\, Y_{lm}(\theta,\varphi).$$

Поэтому ищем решения в виде:

$$\psi_{E,l,m}(r,\theta,\varphi) = f_{Elm}(r)\, Y_{lm}(\theta,\varphi).$$

Подставляем в уравнение

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\nabla^2_{\theta,\varphi} + V(r) - E\right\}\psi_{E,l,m}(r,\theta,\varphi) = 0,$$

учитывая, что вся угловая зависимость входит только в $\hat{\mathbf{L}}^2$:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) - E\right\} f_{Elm}(r) = 0,$$

(на сферическую функцию сократили). В это уравнение m не входит, а потому радиальные функции от m не зависят:

$$f_{Elm}(r) = f_{El}(r).$$

Логика, которая приводит к данному результату, такова: задача сферически симметрична, отсюда нет выделенных направлений, отсюда волновые функции стационарных состояний фактически не зависят от проекции момента m (точнее, от m не зависит энергия, а значит радиальная часть волновой функции).

Итак, для радиальной волновой функции получаем уравнение

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) - E\right\} f_{El}(r) = 0.$$

Удобно сделать замену неизвестной функции, вводя

$$R_{El}(r) = r f_{El}(r).$$

Для функции $R_{El}(r)$ получаем уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2 R_{El}}{dr^2} + \left\{V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - E\right\} R_{El} = 0.$$

По форме оно очень похоже на одномерное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + [V(x) - E]\psi = 0,$$

но есть два существенных отличия:

- теперь задача ставится на полупрямой (0, +∞), а не на всей прямой, и граничное условие нужно задавать не только на бесконечности, но и в точке r=0;
- потенциальная энергия заменяется на эффективную потенциальную энергию

$$V_{\text{эфф}}(r) = \left\{ V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right\} \equiv V_l(r),$$

(сравн. с классической механикой).

ЧЕТНОСТЬ

Ранее мы ввели оператор четности $\hat{\mathrm{P}}$ как такой:

$$\hat{\mathrm{P}}\,\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}).$$

Так как гамильтониан зависит только от r, то он коммутирует с $\hat{\mathrm{P}}$:

$$\left[\hat{H}, \hat{\mathrm{P}}\right] = \hat{0}.$$

Поэтому значения четности (собственные значения $\hat{\mathrm{P}}$) являются интегралами движения. Кроме того, так как оператор четности коммутирует с $\hat{\mathbf{L}}^2$ и $\hat{L}_z$, то волновые функции $\psi_{E,l,m}(r,\theta,\varphi)$ должны обладать и определенной четностью. Найдем ее.

В сферических координатах пространственная инверсия $\mathbf{r}\to-\mathbf{r}$ сводится к подстановкам

$$r = r,\ \theta \to \pi-\theta,\ \varphi \to \varphi+\pi.$$

Поэтому

$$\hat{\mathrm{P}}\,\psi_{E,l,m}(r,\theta,\varphi) = f_{El}(r)\, Y_{lm}\,(\pi-\theta,\ \varphi+\pi).$$

Из явного вида сферических гармоник

$$Y_{lm}\,(\theta,\ \varphi) = A_{lm}e^{im\varphi}P_{lm}(\cos\theta)$$

следует

$$Y_{lm}\,(\pi-\theta,\ \varphi+\pi) = e^{\,im(\varphi+\pi)}P_{lm}(-\cos\theta) = e^{\,im\varphi}\, e^{\,i\varphi\pi}\, e^{\,-im\pi}(-1)^l\mathrm{P}_{lm}(\cos\theta),$$

а потому

$$\hat{\mathrm{P}}\,\psi_{E,l,m}(r,\theta,\varphi) = f_{El}(r)(-1)^l\, Y_{lm}\,(\theta,\ \varphi) = (-1)^l\psi_{E,l,m}(r,\theta,\varphi).$$

Таким образом, четность равна

$$P = (-1)^l.$$

При четных l волновые функции стационарных состояний четные, а при нечетных l они нечетные.

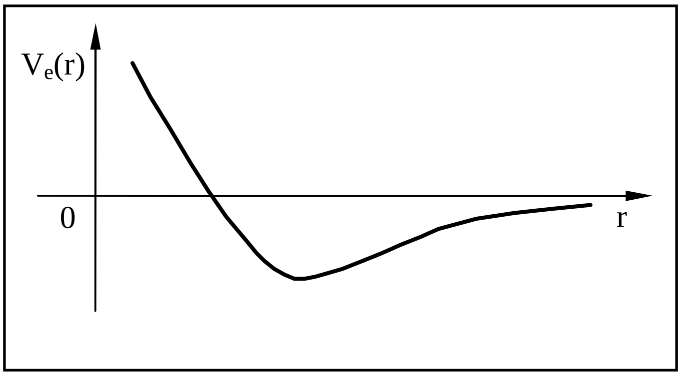
РЕЗЮМЕ

- стационарные состояния частицы в центральном поле характеризуются значениями энергии E_n, или номерами n - значениями главного квантового числа;
- орбитальным (азимутальным) квантовым числом l;
- магнитным квантовым числом m.

Это есть полный набор наблюдаемых. Кроме того, каждое стационарное состояние характеризуется четностью P. Но она не дает независимого квантового числа, ибо выражается через l.

ДВИЖЕНИЕ В КУЛОНОВСКОМ ПОЛЕ

Рассмотрим движение частицы в кулоновском поле $V(r) = -\frac{ze^2}{r}$,



для которого эффективный потенциал равен

$$V_l(r) = -\frac{ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$$

(см. рисунок, а также полезно вспомнить классическую механику). Волновые функции стационарных состояний имеют вид (см. выше)

$$\psi_{E,l,m}(r,\theta,\varphi) = f_{El}(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

если ввести

$$R_{El}(r) = f_{El}(r)\,\frac{1}{r},$$

то функция R_{El} подчиняется «одномерному» уравнению:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} R''(r) + \left(-\frac{ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - E\right) R = 0.$$

Вводим боровский радиус

$$a \equiv \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0{,}53\ 10^{-8}\text{см}$$

и ридберговскую энергию

$$E_1 \equiv \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \approx 13{,}55\text{эВ},$$

играющие роль атомных единиц энергии и длины. Переходим к безразмерным переменным

$$\rho = \frac{r}{a}, \varepsilon = \frac{E}{E_1}$$

и вводим обозначение

$$\alpha = \sqrt{-\varepsilon}$$

поскольку нас интересуют связанные состояния, т.е. состояния с отрицательными энергиями *E*, а значит и ε. Тогда придем к уравнению

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \left\{-\alpha^2 + \frac{2z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right\} R(\rho) = 0.$$

Найдем асимптотическое поведение его решений. При $\rho \to \propto$ отбрасываем два последних слагаемых:

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} - \alpha^2 R = 0.$$

Общее решение этого уравнения есть

$$R = A\, e^{-\alpha\rho} + Be^{\alpha\rho},$$

и чтобы волновая функция была ограниченной, надо положить B=0:

$$R \underbrace{\approx}_{\rho\to\infty} e^{-\alpha\rho}.$$

При $\rho\to 0$ оставляем самый сингулярный член с $l(l+1)$:

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R = 0 \Rightarrow \rho^2 R'' - l(l+1)R = 0.$$

Это есть уравнение Эйлера, решение которого ищем в степенном виде ρ^β и получаем

$$R = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l}.$$

Так как функция $f(r)$ должна быть нормируемой, то функция $R(r)=rf(r)$ должна обращаться в 0 при $r\to 0$, а потому должно быть D=0:

$$R \underbrace{\approx}_{\rho\to 0} \rho^{l+1}.$$

Чтобы привести уравнение к стандартному виду, следует выделить асимптотики, т.е. сделать замену функции:

$$R(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\alpha\rho} U(\rho),$$

после которой уравнение переходит в

$$\rho\frac{d^2U}{d\rho^2} + 2(l - \alpha\rho + 1)\frac{dU}{d\rho} + 2(z-\alpha-\alpha l)U = 0.$$

Вводя новую переменную

$$x = 2\alpha\rho,$$

окончательно получим следующую задачу:

$$xU'' + (2l + 2 - x)U' + (\frac{z}{\alpha} - l - 1)U = 0.$$

$$U(x) = 1 + 0(x),\ x\to 0;\ U(x) = 0\ (e^{\frac{x}{2}}),\ \ x \to \infty.$$

Выписанное уравнение есть вырожденное гипергеометрическое уравнение, и его решение ищем в виде ряда:

$$U(x) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k x^k.$$

Дифференцируя это разложение, подставляя результат в уравнение, приравнивая члены с одинаковыми степенями, придем к рекуррентному соотношению для последовательных коэффициентов (сравн. с осциллятором):

$$C_{k+1} = \frac{k + l + 1 - \frac{z}{\alpha}}{(k+1)(2l + 2 + k)}\ C.$$

Если ряд бесконечный, то при больших k

$$\frac{C_k}{C_{k+1}} = \frac{(k+1)(2l + 2 + k)}{k + l + 1 - \frac{z}{\alpha}} \approx k\ ,$$

т.е. отношение соседних коэффициентов такое же, как в разложении

$$e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}\ x^k.$$

Это не годится, ибо решение слишком быстро возрастает при $x\to\infty$.

Ряд должен обрываться на некотором члене, т.е. коэффициенты C_k, начиная с некоторого номера $k = n_r$, должны обращаться в нуль. Для этого необходимо и достаточно, чтобы

$$\frac{z}{\alpha} = n_r + l + 1,$$

где n_r - произвольное целое число (включая ноль). Так как n_r - неотрицательное целое число, то n_r+l+1 - натуральное число, которое обозначим как n:

$$n_r + l + 1 \equiv n.$$

Терминология тут такая: n_r - *радиальное* квантовое число, n - *главное квантовое число* (только от него и зависит энергия). При фиксированном значении орбитального момента

$$n \geq l + 1.$$

Наоборот, при фиксированном n число l может принимать лишь значения

$$l \leq n - 1:\ \ l = 0, 1, 2, \ldots, n-1.$$

Итак,

$$\frac{z}{\alpha} = n \Rightarrow \alpha = \frac{z}{n} \Rightarrow \alpha^2 = \frac{z^2}{n^2} \Rightarrow \varepsilon = -\alpha^2 = -\frac{z^2}{n^2},$$

и для возможных значений энергии

$$E_n = \varepsilon_n E_1 = \varepsilon_n \frac{\mu e^4}{2\hbar^2},$$

и окончательно получаем:

$$E_n = -z\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3,\ldots.$$

При заданном n орбитальный момент l принимает значения

$$l = 0, 1, \ldots, n-1.$$

При заданном l проекция момента m принимает $2l+1$ значений. Поэтому данному значению энергии E_n (данному значению главного квантового числа) отвечает всего состояний

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

Это есть кратность вырождения энергетических уровней атома водорода (при учете спина она равна $2n^2$). Вырождение по m возникает в любом центральном поле - это связано с изотропией пространства: все направления равноправны, и энергия не зависит от значения проекции момента (ему «некуда» проектироваться). Вырождение по l специфично именно для кулоновского поля и называется *дополнительным* (иногда случайным) *кулоновским вырождением*.

Волновые функции можно выписать в явном виде:

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = f_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

где

$$f_{nl}(r)\to f_{nl}(\rho)=\frac{R_{nl}(\rho)}{\rho} = -\frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+1)!]^3}}\,e^{-\frac{z\rho}{n}}\left(\frac{2z\rho}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2z\rho}{n}\right),$$

причем $L^S{}_k$ - обобщенные полиномы Лагерра, которые выражаются через обычные полиномы Лагерра:

$$L^S{}_k(x) = \frac{d^S}{dx^S} L_k(x),$$

которые сами равны:

$$L_k(x) = e^x \frac{d^k}{dx^k}(e^{-x}x^k).$$

Выпишем несколько первых радиальных функций при $z = 1$:

$$f_{10}(\rho) = 2e^{-\rho}$$

$$f_{20}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1-\frac{\rho}{2}\right)e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$f_{21}(\rho) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\rho e^{-\frac{\rho}{2}}.$$

Упомянем еще спектроскопическую терминологию. Состояния с l = 0, 1, 2, 3, 4... называются соответственно *s*-, *p*-, *d*-, *f*-, *g*- - состояниями (дальше по алфавиту). Происхождение - из серий щелочных металлов, которые именуются последовательно так: sharp, principal, diffusive, fundamental.

МОМЕНТ ИМПУЛЬСА

Мы уже рассмотрели свойства момента импульса одной частицы, который был связан с ее движением в пространстве и определялся как

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{P}}$$

Это есть *орбитальный момент*. Теперь мы хотим обобщить это понятие, для чего получим его несколько иным способом - из симметрийных соображений.

Рассматриваем систему нескольких частиц с волновой функцией

$$\psi(\mathbf{r}_1,...\mathbf{r}_N) \equiv \psi(\mathbf{r}_a).$$

Произведем вращение системы координат на угол $\boldsymbol{\delta\varphi}$ (вектор $\boldsymbol{\delta\varphi}$) направлен по оси вращения, а его модуль равен углу поворота). Это означает, что физическая система осталась той же самой, а приборы повернулись на угол $\boldsymbol{\delta\varphi}$. Радиусы- векторы изменятся:

$$\mathbf{r}'_a = \mathbf{r}_a + \delta\mathbf{r}_a\,, \quad \delta\mathbf{r}_a = \boldsymbol{\delta\varphi}\times \mathbf{r}_a.$$

Преобразуются и значения ψ – функции, но так как в «новую» точку $\mathbf{r}_a$ «придет» «старая» точка $\mathbf{r}_a$ - $\delta\mathbf{r}_a$, то должно быть

$$\psi'(\mathbf{r}_a) = \psi(\mathbf{r}_a-\delta\mathbf{r}_a).$$

Разлагая в ряд Тейлора, найдем:

$$\psi'(\mathbf{r}_a) = \psi(\mathbf{r}_a-\delta\mathbf{r}_a) = \psi(\mathbf{r}_a) - \sum_a \delta\,\mathbf{r}_a \vec{\nabla}_a\psi(\mathbf{r}_a) = (\hat{I} - \sum_a \delta\,\mathbf{r}_a \vec{\nabla}_a)\,\psi(\mathbf{r}_a)$$

$$= (\hat{I} - \sum_a (\boldsymbol{\delta\varphi}\times \mathbf{r}_a)\,\vec{\nabla}_a)\,\psi(\mathbf{r}_a) = (\hat{I} - \boldsymbol{\delta\varphi}\sum_a \mathbf{r}_a \vec{\nabla}_a)\,\psi(\mathbf{r}_a) \equiv$$

$$\equiv (\hat{I} - \frac{i}{\hbar}\boldsymbol{\delta\varphi}\sum_a \mathbf{r}_a\times(-i\hbar\,\vec{\nabla}_a))\,\psi(\mathbf{r}_a) = (\hat{I} - \frac{i}{\hbar}\boldsymbol{\delta\varphi}\sum_a \hat{\mathbf{L}}_a)\psi(\mathbf{r}_a).$$

Итак,

$$\psi'(\mathbf{r}_a) = (\hat{I} - \frac{i}{\hbar}\boldsymbol{\delta\varphi}\,\hat{\mathbf{L}})\psi(\mathbf{r}_a), \quad (*),$$

где

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_a \hat{\mathbf{L}}_a = \sum_a \hat{\mathbf{r}}_a \times \hat{\mathbf{p}}_a \quad (**)$$

В данном случае мы ничего нового не получили. Но важно, что момент импульса можно трактовать двумя способами. Согласно определению (*), оператор $\hat{\mathbf{L}}$ описывает преобразование волновой функции при малом вращении, т.е. $\hat{\mathbf{L}}$ является *генератором вращения*. Согласно *определению* (**) оператор $\hat{\mathbf{L}}$ выражается через координаты и импульсы так же, как в классической механике. Еще раз: в данном случае получилось, что это одно и то же. Но в общей ситуации определение (*) может оказаться более общим. Оператор (**) действует только на координаты волновой функции. Но у нее могут быть и другие какие-то переменные, на которые (**) не действует, а (*) - действует.

И такие дополнительные переменные действительно существуют у многих частиц (прежде всего у электрона). Это - спиновые переменные, являющиеся внутренними, врожденными степенями свободы частицы, никак не связанными с координатами. Обозначая их буквой σ, запишем волновую функцию одной частицы как

$$\psi = \psi(\mathbf{r},\sigma),$$

и в полной аналогии с рассмотренным частным случаем введем по определению *оператор полного момента импульса* как генератор вращений, т.е. преобразующий волновую функцию по закону

$$\psi'(\mathbf{r},\sigma) = (\hat{I} - \frac{i}{\hbar}\boldsymbol{\delta\varphi}\hat{\mathbf{J}})\psi(\mathbf{r},\sigma).$$

Оператор $\hat{\mathbf{J}}$ можно представить в виде двух слагаемых:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}.$$

Оператор $\hat{\mathbf{L}}$ есть рассмотренный ранее оператор орбитального момента, который действует только на координаты. Оператор $\hat{\mathbf{S}}$ есть новый оператор - *оператор спина*, который действует только на спиновые переменные σ. Оператор спина можно определить как оператор $\hat{\mathbf{J}}$, действующий в *системе покоя* частицы. Значит это действительно внутренний, врожденный момент импульса частицы.

Найдем *правила коммутации* $\hat{\mathbf{J}}$ с операторами других физических величин. Пусть физическая величина $\boldsymbol{F}$ - векторная, и ей соответствует векторный оператор $\hat{\mathbf{F}}$. Установим закон преобразования среднего значения $\boldsymbol{F}$ по произвольному состоянию ψ. С одной стороны имеем:

$$\delta\boldsymbol{F} \equiv \delta\langle\hat{\mathbf{F}}\rangle\psi = \langle\psi'|\hat{\mathbf{F}}|\psi'\rangle - \langle\psi|\hat{\mathbf{F}}|\psi\rangle \approx$$
$$\langle\psi|(\hat{I} + \frac{i}{\hbar}\boldsymbol{\delta\varphi}\hat{\mathbf{J}})\hat{\mathbf{F}}(\hat{I} - \frac{i}{\hbar}\boldsymbol{\delta\varphi}\hat{\mathbf{J}})|\psi\rangle \cong \frac{i}{\hbar}\langle\psi|[\boldsymbol{\delta\varphi}\hat{\mathbf{J}},\hat{\mathbf{F}}]|\psi\rangle.$$

С другой стороны, как и для всякой векторной величины,

$$\delta\boldsymbol{F} = \boldsymbol{\delta\varphi}\times\boldsymbol{F} = \boldsymbol{\delta\varphi}\langle\psi|\hat{\mathbf{F}}|\psi\rangle = \langle\psi|\boldsymbol{\delta\varphi}\times\hat{\mathbf{F}}|\psi\rangle.$$

Сравнение дает

$$[\hat{\mathbf{F}},\boldsymbol{\delta\varphi}\hat{\mathbf{J}}] = i\hbar\,\boldsymbol{\delta\varphi}\times\hat{\mathbf{F}}.$$

Проектируем на ось 1:

$$[\hat{F}_1,\boldsymbol{\delta\varphi}_1\hat{J}_1+\boldsymbol{\delta\varphi}_2\hat{J}_2+\boldsymbol{\delta\varphi}_3\hat{J}_3] = i\hbar(\boldsymbol{\delta\varphi}_2\hat{F}_3-\boldsymbol{\delta\varphi}_3\hat{F}_2).$$

Сравниваем коэффициенты при $\boldsymbol{\delta\varphi}_1$, а потом при $\boldsymbol{\delta\varphi}_2$:

$$[\hat{F}_1,\hat{J}_1]=0,\ [\hat{F}_1,\hat{J}_2] = i\hbar\hat{F}_3.$$

Остальные случаи получаются проектированием на оси 2 и 3, или циклической перестановкой индексов в выписанных соотношениях:

$$[\hat{F}_j, \hat{J}_k] = i\hbar\,\varepsilon_{jkl}\,\hat{F}_l.$$

В частности, полагая $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{J}}$, получим коммутационные соотношения для компонентов самого момента:

$$[\hat{J}_j, \hat{J}_k] = i\hbar\,\varepsilon_{jkl}\hat{J}_l.$$

Так как $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$, $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}] = \hat{0}$ (действуют на разные переменные) и

$$[\hat{L}_j, \hat{L}_k] = i\hbar\,\varepsilon_{jkl}\hat{L}_l$$

то для спиновых операторов получаем те же коммутационные соотношения, что и для орбитальных:

$$[\hat{S}_j, \hat{S}_k] = i\hbar\,\varepsilon_{jkl}\hat{S}_l.$$

Если оператор F-скалярный, то абсолютно аналогичные рассуждения, основывающиеся на том, что при вращении $\delta F = 0$, дают

$$[\hat{F}, \hat{J}_k] = \hat{0}.$$

В частности, для квадратов полного момента и спина получаем

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_k] = \hat{0} \Rightarrow [\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_k] = \hat{0}$$