

Глава 12. Орбитальный угловой момент

Теория углового момента является неотъемлемой частью учения об атоме. Классификация атомных уровней энергии во многом выполняется с помощью квантовых чисел углового момента. Момент вращения имеет размерность действия, поэтому его принято выражать в единицах постоянной Планка \hbar . Полный момент $\hbar j$ любой частицы в квантовой теории состоит из орбитального момента вращения $\hbar l$ и внутреннего момента, или спина $\hbar s$. Значения l и s квантуются. Орбитальный момент может принимать только неотрицательные целые значения \hbar :

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

а спин — целые и полуцелые:

$$(2) \quad s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots$$

В этой главе мы изложим сведения об орбитальном моменте.

12.1. Оператор орбитального момента

В классической механике момент количества движения, или угловой момент, определяется как векторное произведение радиус-вектора частицы на её импульс:

$$(1.1) \quad \mathbf{M} = [\mathbf{r}\mathbf{p}].$$

В квантовой механике классические соотношения справедливы для операторов и для средних значений. Напомним формулы (8.4.3) и (8.4.6) для операторов координаты и импульса:

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}, \quad \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla.$$

Из трёх приведённых формул следует выражение для оператора орбитального момента:

$$(1.2) \quad \hat{\mathbf{M}} = \hbar \hat{\mathbf{l}} = \frac{\hbar}{i} [\mathbf{r}\nabla]$$

или

$$(1.3) \quad \hat{\mathbf{l}} = -i \begin{vmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}.$$

Здесь \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y и \mathbf{e}_z — единичные векторы, направленные вдоль осей x , y и z , соответственно. С помощью (1.3) можно выписать операторы проекций момента на оси прямоугольной системы координат. Например,

$$(1.4) \quad \hat{l}_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Аналогичные формулы справедливы и для других проекций момента вращения.

12.2. Проекция углового момента

В теории атома ключевую роль играет приближение центрально-симметричного поля. Известно, что в случае центральной симметрии сохраняются энергия и вектор момента частицы. В связи с этим полезно перейти к сферической системе координат, в которой положение частицы в пространстве задаётся расстоянием r от начала координат и двумя углами: полярным θ и азимутальным φ . Пользуясь рис.12.2.1, найдём связь между

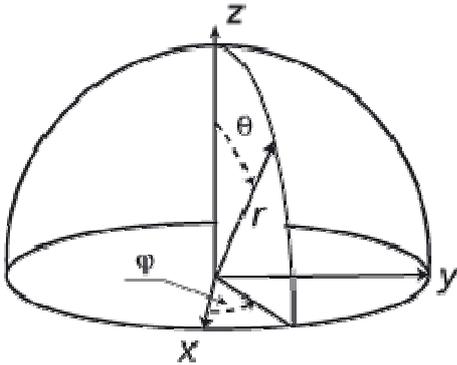


Рис. 12.2.1. Сферическая и прямоугольная системы координат.

сферическими и декартовыми координатами:

$$(2.1) \quad \begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi, \\ y = r \sin \theta \sin \varphi, \\ z = r \cos \theta. \end{cases}$$

Полярный угол может изменяться в диапазоне

$$(2.1a) \quad 0 \leq \theta \leq \pi,$$

в то время как азимутальный описывает полную окружность:

$$(2.1b) \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

Покажем, что оператор l_z в сферической системе координат пропорционален производной $\partial/\partial\varphi$. Для этого вычислим её в декартовой системе:

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = \frac{\partial x}{\partial\varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial\varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial\varphi} \frac{\partial}{\partial z}.$$

Из (2.1) следует, что третье слагаемое справа равно нулю вместе с $\partial z/\partial\varphi$. Продифференцируем по φ формулы для x и y :

$$\frac{\partial y}{\partial \varphi} = r \sin \theta \cos \varphi = x,$$

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = -r \sin \theta \sin \varphi = -y.$$

Теперь ясно, что

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x},$$

откуда следует

$$(2.2) \quad \hat{l}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Определим собственные функции и собственные значения нового оператора.

12.3. Собственные функции оператора проекции момента

Задача на собственные значения оператора проекции момента

$$(3.1) \quad \hat{l}_z \Phi = l_z \cdot \Phi$$

согласно (2.2), приводит к дифференциальному уравнению

$$(3.2) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = i l_z \cdot \Phi,$$

решением которого является функция

$$\Phi(\varphi) = N \exp(i l_z \varphi).$$

Набор допустимых значений l_z в данном случае определяется требованием однозначности волновой функции:

$$(3.3) \quad \Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi),$$

из которого вытекает условие

$$(3.4) \quad \exp(i 2\pi l_z) = 1.$$

Напомним известный из теории комплексных чисел факт, что уравнение

$$\exp(i\alpha) = 1$$

имеет бесконечное множество решений:

$$\alpha = 2\pi m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Но если фиксирован модуль вектора момента, то его проекция на одну из осей не может принимать сколько угодно большие значения. Следовательно, величина $|m|$ ограничена сверху. Обозначим посредством l её максимально возможное значение. Тогда из (3.4) следует правило квантования проекции углового момента:

$$(3.5a) \quad l_z = m.$$

Здесь m принимает только целые значения — положительные и отрицательные, включая нуль:

$$(3.5b) \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l,$$

всего $2l+1$ разных проекций. Параметр l играет важную роль в теории атома, его называют орбитальным квантовым числом, иногда — просто «моментом». Правило квантования

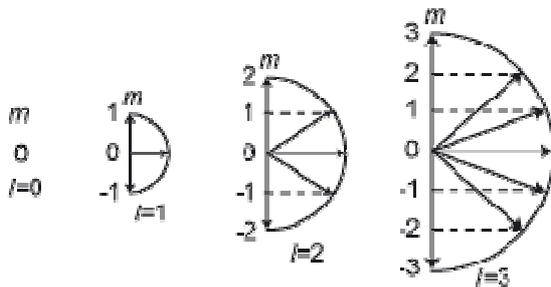


Рис. 12.3.1. Проекции вектора момента вращения.

проекции момента иллюстрирует рис.12.3.1 для $l=0, 1, 2, 3$. Величина m полностью определяет собственные функции оператора l_z , поэтому будем нумеровать их индексом « m ». Нормировочный множитель N вычисляем из условия

$$\int_0^{2\pi} |\Phi_m|^2 d\varphi = 1,$$

откуда

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Итак, нормированная волновая функция, описывающая состояние с определённым значением l_z , равна:

$$(3.6) \quad \Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi).$$

Параметр m играет важную роль в теории эффекта Зеемана. Поэтому его называют «магнитным» квантовым числом. Плотность вероятности

$$(3.7) \quad W_m(\varphi) = |\Phi_m(\varphi)|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) \right|^2 = \frac{1}{2\pi}$$

одинакова для всех значений φ . Это означает, что при наличии выделенного направления полная вероятность обнаружения частицы имеет аксиальную симметрию. Выделенное направление может задавать однородное магнитное или электрическое поле, направленное вдоль вертикальной оси.

В случае сферической симметрии направление оси z заранее ничем не выделено. Следовательно, стационарные состояния, отличающиеся только значением проекции l_z , в отсутствие внешних полей имеют одинаковую энергию. Таким образом, энергетические уровни системы с отличным от нуля моментом l вырождены $2l + 1$ раз.

12.4. Соотношение неопределённостей для проекции момента

Выше, в седьмой главе мы познакомились с двумя парами канонически сопряженных величин:

«энергия \leftrightarrow время» и «координата \leftrightarrow импульс».

Они связаны формулами (7.1.2) и (7.1.3). Оператор энергии пропорционален производной по времени, а оператор импульса — оператору градиента. Волновая функция стационарного состояния зависит от произведения Et , а состояния с известной проекцией импульса p_x — от произведения $p_x x$:

$$\hat{E} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}, \quad \Psi \sim \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right),$$

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \Psi \sim \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right).$$

(формулы для проекций импульса на оси «y» и «z» легко написать по аналогии со второй строкой). Напомним, что канонически сопряжённые величины подчиняются соотношению неопределённостей:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar,$$

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \hbar.$$

Теперь рассмотрим пару

$$l_z \leftrightarrow \varphi.$$

Из (2.2) и (3.6) видно, что оператор проекции момента сопрягается с углом φ так же, как энергия со временем и координата с импульсом. Распространим эту аналогию и на соотношение неопределённостей:

$$(4.1) \quad \Delta l_z \cdot \Delta \varphi \geq \hbar.$$

Итак, если мы точно измерили величину l_z , то угол φ остаётся полностью неопределённым, а вместе с ним — и проекции l_x и l_y . Это свойство квантового момента вращения в корне отличает его от классического, все три проекции которого могут быть измерены точно. Например, если проекция момента на вертикальную ось принимает максимально возможное значение, то это не означает, что сам вектор направлен вдоль этой оси. При m равном l вектор момента наклонён по отношению к оси «z». В противном случае обе проекции — l_x и l_y — имели бы вполне определённые, равные нулю значения, в противоречии с (4.1). Таким образом, длина вектора $\sqrt{|\hat{\mathbf{l}}|^2}$ превышает величину l .

Единственным исключением является момент, равный нулю. В этом случае все три его проекции одновременно равны нулю:

$$l_x = l_y = l_z = 0,$$

а вопрос о направлении вектора лишён смысла.

Изложенные свойства орбитального момента имеют наглядное геометрическое истолкование в так называемой векторной модели момента, согласно которой вектор момента вращения прецессирует вокруг вертикальной оси. Наглядно прецессия изображена на рис.12.4.1. Определённые

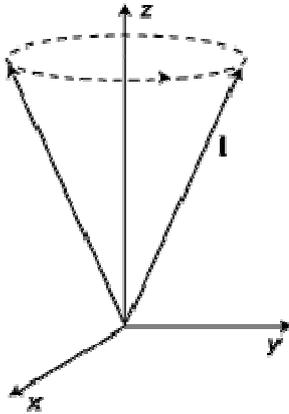


Рис.12.4.1. Прецессия углового момента.

значения при этом имеют модуль вектора \mathbf{l} и его проекция l_z . Проекция l_x и l_y быстро осциллируют и в среднем равны нулю.

12.5. Оператор квадрата углового момента

Возведём в квадрат выражение (1.2). Опуская несложные, но длинные математические выкладки, напомним окончательный результат:

$$(5.1) \quad \hat{\mathbf{I}}^2 = -\Delta_{\theta,\varphi},$$

где посредством $\Delta_{\theta,\varphi}$ обозначена угловая часть оператора Лапласа:

$$(5.2) \quad \Delta_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Собственные значения и собственные волновые функции оператора квадрата момента получаются путём решения дифференциального уравнения

$$(5.3) \quad \hat{\mathbf{I}}^2 Y = \mathbf{I}^2 \cdot Y$$

при дополнительных требованиях конечности и однозначности волновой функции. Здесь \mathbf{I}^2 обозначает собственное значение квадрата момента.

Собственные значения квадрата момента

В сферически-симметричном случае средние значения квадратов проекций равны друг другу:

$$\langle l_x^2 \rangle = \langle l_y^2 \rangle = \langle l_z^2 \rangle,$$

а в сумме они дают среднее значение квадрата момента. Отсюда:

$$(5.4) \quad \langle \mathbf{I}^2 \rangle = 3 \langle l_z^2 \rangle.$$

С другой стороны, в состоянии с определённым значением квадрата момента среднее значение совпадает с собственным значением:

$$\langle \mathbf{I}^2 \rangle = \mathbf{I}^2$$

Среднее значение квадрата проекции l_z равно сумме квадратов всех проекций из набора (3.5), делённой на число слагаемых:

$$\langle l_z^2 \rangle = \frac{2(1^2 + 2^2 + 3^2 + \dots + l^2)}{2l+1} = \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{1}{6} l(l+1)(2l+1) = \frac{1}{3} l(l+1).$$

Подставляя это выражение в (5.4), приходим к окончательному результату:

$$(5.5) \quad \mathbf{I}^2 = l(l+1).$$

Тот факт, что собственное значение квадрата момента превышает квадрат максимального значения проекции l , находится в согласии с изложенным выше соотношением неопределённостей для проекций момента на разные оси. Параметр l полностью определяет величину квадрата момента, поэтому для краткости его принято называть «моментом», или «абсолютным значением момента», имея в виду соотношение (5.5).

12.6. Собственные функции оператора квадрата момента

Математическая часть этой задачи достаточно сложна. Поэтому приведём без доказательства результат, известный из теории специальных функций. Уравнение (5.3) имеет однозначное и ограниченное решение только в том случае, если выполнено условие (5.5), причём параметр l может принимать любое значение из ряда (1). Решением (5.5) являются сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, зависящие от орбитального l и магнитного m квантовых чисел. Таким образом, сферические функции удовлетворяют уравнению

$$(6.1) \quad \Delta_{\theta, \varphi} Y_{l,m} = -l(l+1) \cdot Y_{l,m}.$$

Собственное значение квадрата момента $l(l+1)$ действительно превышает квадрат максимально возможного значения l проекции момента на выделенное направление. Этот результат полностью согласуется с изложенным выше принципом неопределённости для вектора момента.

Сферические функции могут быть представлены в виде произведения двух сомножителей, один из которых является функцией только угла θ , а другой — только угла φ :

$$(6.2) \quad Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi),$$

причём $\Phi_m(\varphi)$ — волновая функция проекции момента (3.6).

Волновая функция квадрата момента полностью определяется двумя квантовыми числами — l и m . В рамках векторной модели рис.12.4.1 это может быть наглядно представлено как вращение вокруг оси «z» вектора, модуль которого равен

$$|\mathbf{l}| = \sqrt{l(l+1)},$$

но максимальная проекция на ось не превышает l . Проекция момента на оси « x » и « y » при этом не определены, а их средние значения равны нулю.

Зависимость волновой функции от угла θ сводится к известным из математики присоединённым полиномам Лежандра. Для $m \geq 0$:

$$(6.3) \quad \Theta_{l,m}(\theta) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta).$$

Введём переменную

$$(6.4) \quad x = \cos \theta.$$

Из теории специальных функций известна общая формула для присоединённых полиномов Лежандра:

$$(6.5) \quad P_l^m(x) = \frac{1}{l! 2^l} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l.$$

Здесь так же, как и в (6.3) предполагается, что $m \geq 0$. В случае отрицательных значений m следует выполнить замену

$$(6.6) \quad \Theta_{l,-|m|} = (-1)^m \cdot \Theta_{l,|m|}.$$

Нормированная волновая функция состояния с заданными квантовыми числами l и m равна

$$(6.7) \quad Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \cdot \exp(im\varphi),$$

причём нормировка предполагает интегрирование по всему телесному углу. Выпишем несколько первых полиномов:

$$P_0^0(x) = 1,$$

$$P_1^0(x) = x = \cos \theta,$$

$$P_1^1(x) = \sqrt{1-x^2} = \sin \theta.$$

Им соответствуют волновые функции:

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot \exp(\pm i\varphi).$$

Состояния с нулевым значением момента ($l = 0$) принято называть s -состояниями, а квантовое число l равное единице, соответствует так называемым p -состояниям. Согласно (3.5), в s -состоянии возможно только одно значение магнитного квантового числа: $m = 0$, а p -состоянию отвечают три возможные проекции: $m = 0, \pm 1$.

Квадрат модуля функции $\Phi(\varphi)$, согласно (3.7), не зависит от угла φ . Поэтому вероятность W найти частицу в определённом объёме пространства пропорциональна $|P_l^m(\cos \theta)|^2$, то есть, полностью определяется полярным углом θ . На рис.12.6.1 приведена

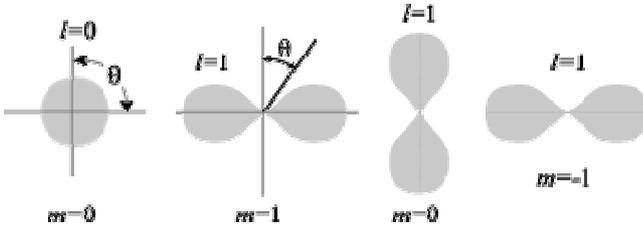


Рис.12.6.1. Полярная диаграмма для s - и p -состояний.

полярная диаграмма для изотропного s -состояния и анизотропных p -состояний. Знак m для вероятности не имеет значения, так как она не зависит от угла φ . Можно считать, что положительный знак соответствует вращению горизонтальной гантели по часовой стрелке, а отрицательный — в противоположном направлении.

12.7 Чётность состояния

В квантовой теории излучения важную роль играет оператор *инверсии* \hat{I} . Он действует на координаты волновой функции, меняя их знаки на обратные:

$$(7.1) \quad \hat{I}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}).$$

Его собственные функции определяются уравнением

$$(7.2) \quad \hat{I}\psi_I = I\psi_I,$$

где I — собственное значение. Двукратное применение оператора инверсии приводит к тождеству:

$$(7.3) \quad \hat{I}^2\psi = \psi.$$

Из (7.2) и (7.3) следует

$$I^2 = 1,$$

то есть

$$(7.4) \quad I = \pm 1.$$

Таким образом, собственные функции оператора инверсии либо не меняются вовсе при его воздействии, либо меняют свой знак. В первом случае говорят, что функция описывает *чётное* состояние, во втором — *нечётное*. Итак, чётная волновая функция удовлетворяет условию

$$(7.5a) \quad \psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}),$$

а нечётная функция — условию

$$(7.5b) \quad \psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r}).$$

В квантовой теории справедлив закон сохранения чётности: если состояние замкнутой системы обладает определённой чётностью (чётное или нечётное), то она сохраняется со временем.

Определим чётность состояния частицы с определённым моментом l . Сначала преобразование инверсии

$$(7.6) \quad x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$$

запишем в сферической системе координат. В-первых, ясно, что инверсия не меняет длины радиус-вектора:

$$(7.7a) \quad r \rightarrow r.$$

Далее, из $z \rightarrow -z$, согласно (2.1), вытекает

$$\cos\theta \rightarrow -\cos\theta.$$

Функция $\cos\theta$ меняет знак в двух случаях изменения аргумента: $\theta \rightarrow \pi \pm \theta$. Условию (2.1a) отвечает только один из них:

$$(7.7b) \quad \theta \rightarrow \pi - \theta.$$

При этом сохраняется прежним знак $\sin\theta$. Следовательно, преобразование $x \rightarrow -x$ и $y \rightarrow -y$, как указывают первые две строки (2.1), требует одновременной смены знака функций $\sin\varphi$ и $\cos\varphi$:

$$\begin{aligned} \sin\varphi &\rightarrow -\sin\varphi, \\ \cos\varphi &\rightarrow -\cos\varphi, \end{aligned}$$

что возможно в единственном случае:

$$(7.7c) \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi.$$

Формулы (7.7b,c) выражают изменение углов θ и φ при операции инверсии. Их иллюстрирует

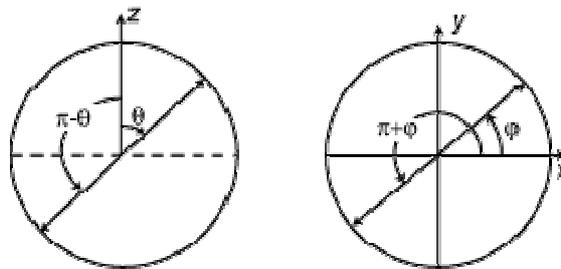


Рис.12.7.1. Преобразование углов при инверсии.

рис.12.7.1. На левом рисунке пунктиром обозначен экватор, а на правом ось «z» направлена на читателя.

Зависимость $\psi(\mathbf{r})$ от углов определяется собственной функцией орбитального момента (6.7), пропорциональной $P_l^m(\cos\theta) \cdot \exp(im\varphi)$. При замене φ на $\varphi + \pi$ экспонента умножается на $(-1)^m$, а при замене $\theta \rightarrow \pi - \theta$ присоединённый полином Лежандра переходит в

$$(7.8) \quad P_l^m(-\cos\theta) = (-1)^{l-m} P_l^m(\cos\theta).$$

Поясним последнюю формулу. Многочлен $(x^2 - 1)^l$ содержит только чётные степени x :

$$(x^2 - 1)^l = a_0 x^{2l} + a_1 x^{2l-2} + a_2 x^{2l-4} + \dots + (-1)^l.$$

Каждая операция дифференцирования понижает его степень на единицу. Поэтому старшая степень производной порядка $l+m$ равна $2l-l-m = l-m$, и все слагаемые имеют одну и ту же чётность:

$$(7.9) \quad \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \left[(x^2 - 1)^l \right] = b_0 x^{l-m} + b_1 x^{l-m-2} + b_2 x^{l-m-4} + \dots = x^{l-m} (b_0 + b_1 x^{-2} + b_2 x^{-4} + \dots).$$

Множитель в скобках является чётным, поэтому чётность (7.9) определяется множителем x^{l-m} , что и доказывает (7.8).

Таким образом, полная волновая функция умножается на произведение $(-1)^{l-m} \cdot (-1)^m = (-1)^l$, и чётность состояния с данным значением l равна

$$(7.6) \quad I_l = (-1)^l.$$

Мы видим, что она совпадает с чётностью числа l : при чётном l волновая функция является чётной в смысле (7.5a), а при нечётном — нечётной в смысле (7.5b).