Квантовая (Волновая) механика Шредингера

1. Уравнение Шредингера для атома водорода (H = Hydrogen) и водородоподобного иона (H- иона)

Уравнение Шредингера: $\hat{H}\psi = E \cdot \psi$

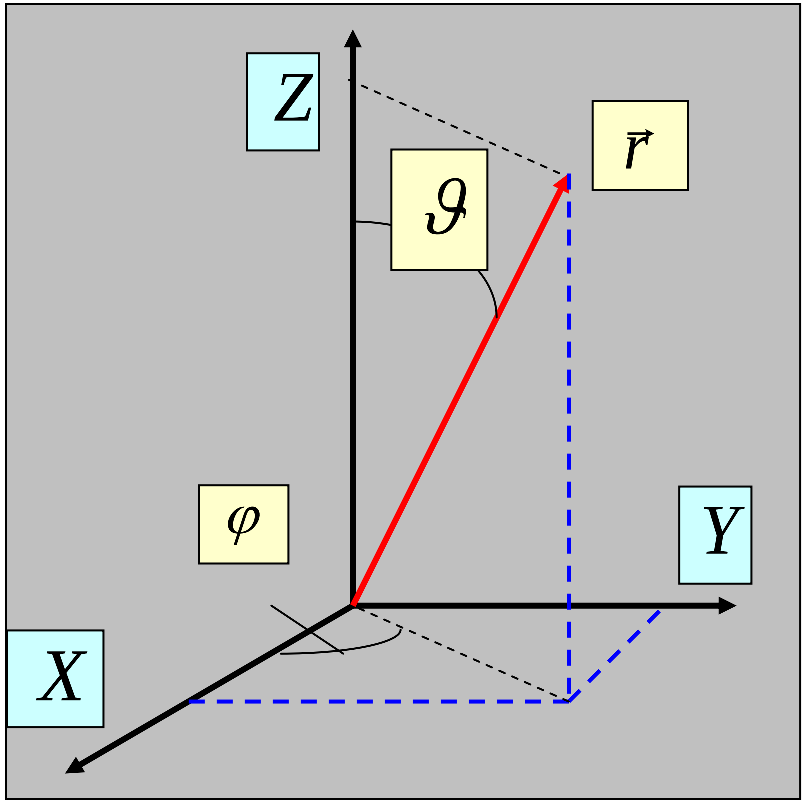
В нашем случае: кулоновское взаимодействие электрона с зарядом $-e$ и массой m_e и тяжелого ядра с зарядом $+Ze$ (гауссова система единиц)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + U(\vec{r}), \qquad U(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{r}$$

Уравнение Шредингера для H- иона:

$$\nabla^2\psi + \frac{2m_e}{\hbar^2}\left[E + \frac{Ze^2}{r}\right]\cdot\psi = 0.$$

Потенциальная энергия $U(\vec{r}) = U(r)$ сферически симметрична, решение ищем в сферической системе координат:



переменные x, y, z ⇒ r, ϑ, φ

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi \quad y = r\sin\vartheta\sin\varphi \quad z = r\cos\vartheta$$

Оператор ∇^2 в декартовых координатах:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Оператор ∇^2 в сферических координатах:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r\cdot\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\cdot\hat{L}^2,$$

где оператор квадрата углового момента

$$\hat{L}^2 = \frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

УШ для Н-иона:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left[E+\frac{Ze^2}{r}-\frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2}\right]\cdot\psi = 0$$

Решение – метод разделения переменных:

$$\psi(\vec{r}) = R(r)\cdot Y(\vartheta)\cdot\Phi(\varphi) = R(r)\cdot F(\vartheta,\varphi)$$

С учетом

$$\hat{L}^2 F(\vartheta,\varphi) = l(l+1)\cdot F(\vartheta,\varphi),\ l = 0,1,2,\ldots$$

(подробнее - позже) остается решить только уравнение, определяющее радиальную часть волновой функции $R(r)$

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2m_e}{\hbar^2}\left[E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{l(l+1)}{2m_e r^2}\right]\cdot R = 0 \quad (*)$$

Формально (*) - УШ в радиально-симметричном силовом поле с потенциальной силовой функцией («потенциальной» энергией)

$$-\frac{Ze^2}{r}+\underbrace{\frac{l(l+1)}{2m_e r^2}} \qquad (**)$$

В (**) $\frac{l(l+1)}{2m_e r^2}$ – потенциальная функция электрона в поле центробежной силы, а уравнение (*) – можно трактовать как уравнение движения (УШ) электрона во вращающейся системе координат.

Дальнейшее решение (*) – «дело техники» (с учетом требований к радиальной волновой функции, особенно её конечности) → 2 типа решений УШ для Н- иона:

1. При любых $E>0$ ⇒ непрерывный спектр (несвязанное движение), радиальная в.ф. зависит от l и E

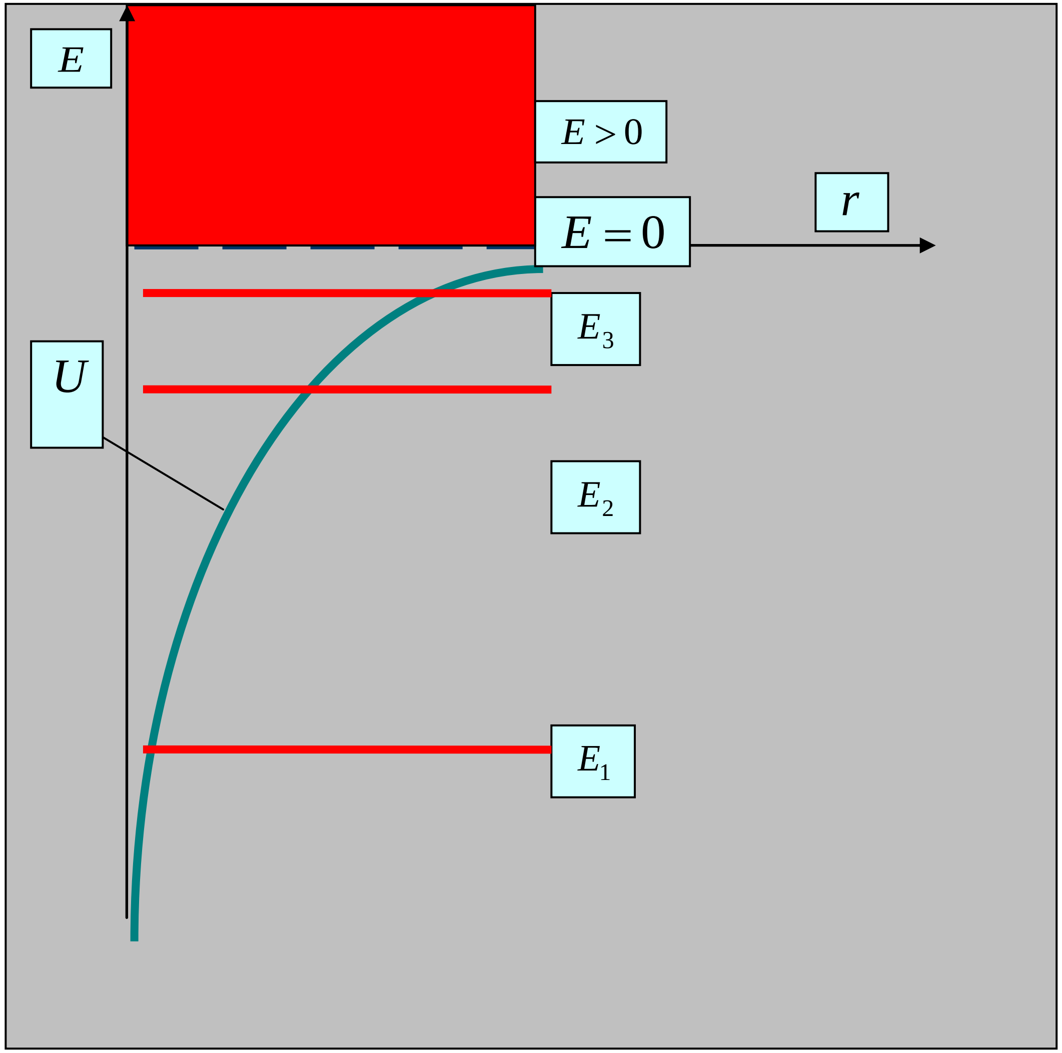
2. При $E < 0$ ⇨ только при дискретных значениях энергии (связанные состояния) радиальная волновая функция зависит от квантовых чисел l и n - главного квантового числа (связанные состояния)

$$E_n = -Ry \cdot \frac{Z^2}{n^2}, \quad n = 1,2,\ldots$$

Из решения УШ с кулоновским взаимодействием (для $E < 0$) <u>автоматически</u> следует формула Бальмера-Ридберга и значения энергии, как в теории Бора.

Энергетический спектр задачи – более сложен: часть спектра – дискретна, часть - непрерывна.

Квантовая лестница уровней энергии атома Н (сравнить с прямоугольной ямой и КГО!):



$$E_1 = -Ry \cdot \frac{Z^2}{1}$$

$$E_2 = -Ry \cdot \frac{Z^2}{2^2}$$

$$E_3 = -Ry \cdot \frac{Z^2}{3^2}$$

2. Квантовые числа электрона в H и H-подобном ионе (связанные состояния)

Собственные волновые функции:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$$

Три квантовых числа (три пространственные координаты):

- n - главное квантовое число, определяет энергию связанного состояния

$$E_n = -Ry \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

- l - азимутальное квантовое число
- m - магнитное квантовое число

Разрешенные значения квантовых чисел:

$$n = 1,2,...$$
$$l = 0,1,2,...(n-1)$$
$$m = -l, -l+1, ..., -1, 0, +1, ..., +l$$

Энергия разрешенного связанного состояния (уровня) зависит только от главного квантового числа n.

⇓

Для заданного E_n существует несколько состояний ψ_{nlm}, с разными квантовыми числами l и m. Эти состояния – вырожденные состояния (degenerate states).

Кратность вырождения: = число различных состояний ψ_{nlm} с одинаковыми E_n:

При заданном l число «магнитных» подсостояний: $(2l+1)$, поэтому суммирование по l дает

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

Замечание: с учетом спина электрона (рассмотрим позже) кратность вырождения $=2n^2$

Квантовое число l определяет правило квантования момента импульса M электрона в атоме (ионе):

$$\hat{M}^2=l\cdot(l+1)\cdot\hbar^2,\quad l=0,1,2,\ldots$$

Квантовое число m квантует проекцию момента импульса на ось OZ - ось квантования (ниже).

Обозначение состояний электрона в атоме:

$l=0$ → s - состояние $\qquad$ $l=1$ → p - состояние

$l=2$ → d - состояние $l=3$ → f - состояние

Значения главного квантового числа n пишут перед условным обозначением l.

Примеры:

- Основное состояние атома водорода H:

$$n=1 \quad l=0 \quad \rightarrow \quad 1s$$

- Возбужденное состояние атома водорода H:

$$n=3 \quad l=1 \quad \rightarrow \quad 3p$$

Возможные состояния электрона в водородоподобном ионе (без учета спина электрона):

$1s$

$2s$ $2p$

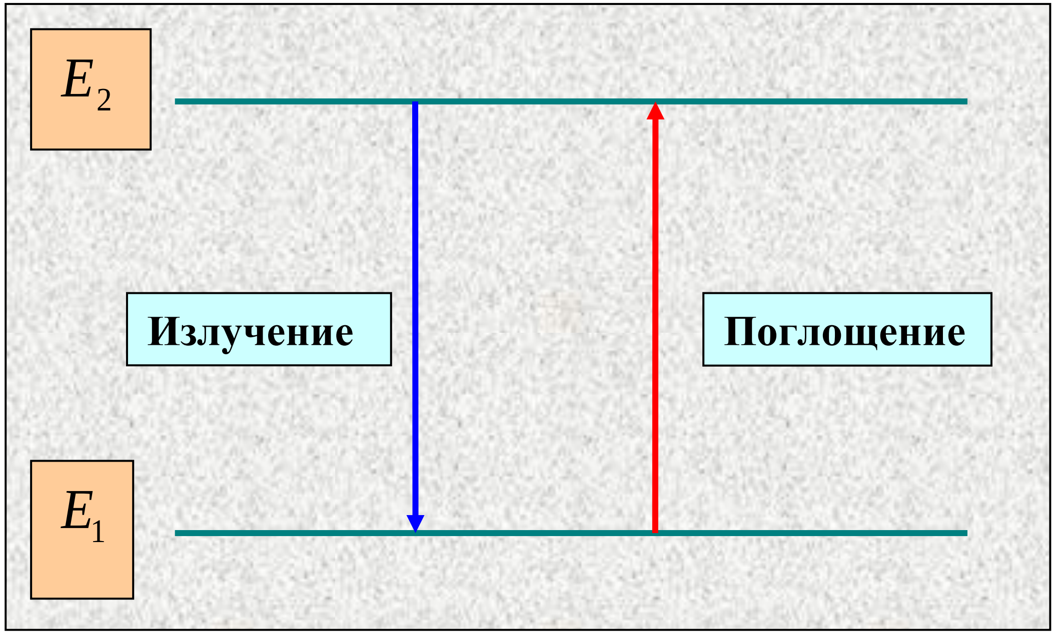
$3s$ $3p$ $3d$

$4s$ $4p$ $4d$ $4f$

Трактовка возникновения (поглощения) электромагнитного излучения (ЭМИ) атомом Н или Н- ионом:

- Излучение фотона Н- ионом: электрон переходит с верхнего разрешенного уровня энергии на более низкий.

- Поглощение фотона Н- ионом: электрон переходит с нижнего разрешенного уровня энергии на более высокий.
- Действуют правила отбора → правила изменения квантовых чисел при переходах



Правила отбора:

изменение главного квантового числа

$$\Delta n = \pm 1.$$

Дополнительное правило отбора для излучения (поглощения фотона):

$$\Delta l = \pm 1$$

Это – следствие того факта, что фотон (квант ЭМ излучения) в атомных переходах обладает собственным моментом импульса $\hbar$.

- Излучение: фотон уносит из атома момент импульса
- Поглощение: фотон вносит в атом момент импульса

Правила отбора:

следствие сохранения момента импульса системы атом + ЭМ поле.

Свойства ВФ атома Н – самостоятельно.

3. Магнитный момент атома

Электрон e движется по круговой орбите радиуса r. Через площадку, пересекающую орбиту e, за 1с переносится заряд ef, где f - число оборотов e вокруг ядра в секунду. Следствие: движущийся по орбите e образует круговой ток $I = ef$.

Заряд e отрицателен → направление тока противоположно движению e.

Магнитный момент кругового тока (Гауссова система единиц), по определению (Физика - II),

$$\mu = \frac{IS}{c} \rightarrow \mu = ef\,\frac{\pi r^2}{c}$$

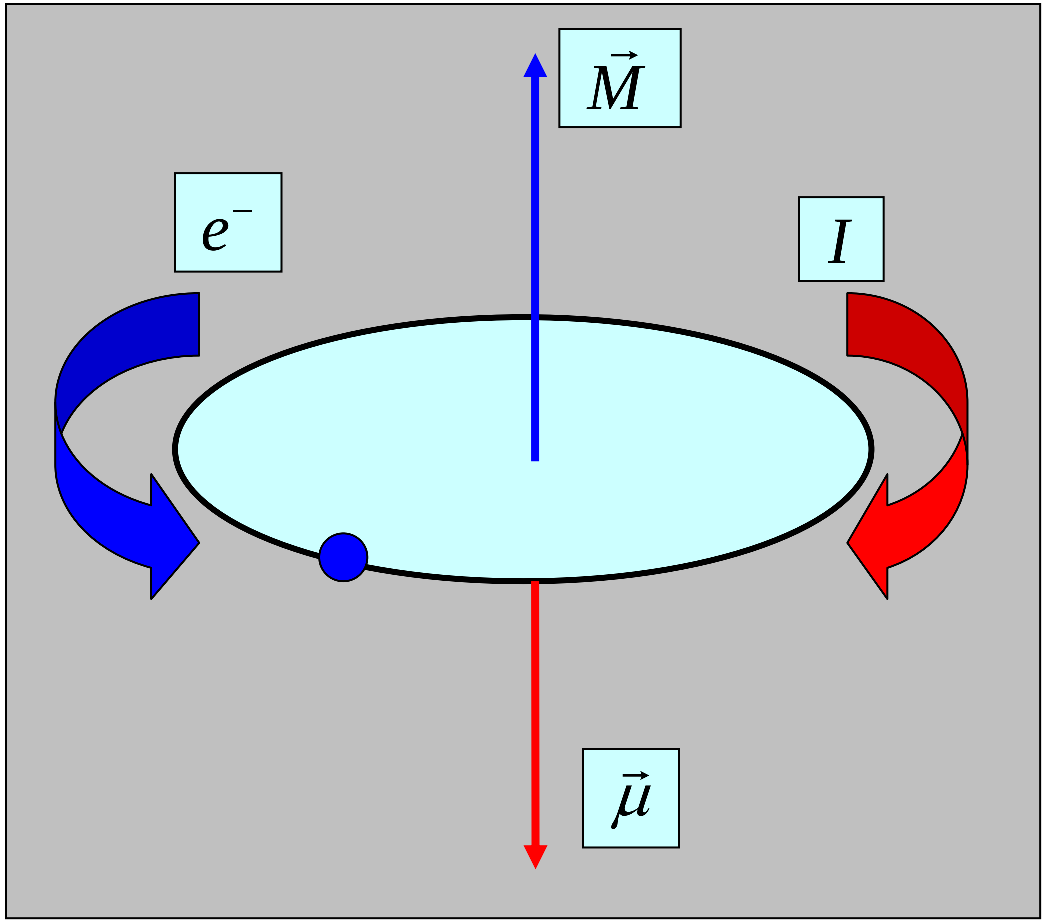
(В СИ было бы $\mu = IS$)

Скорость электрона на круговой орбите:

$$v = \omega \cdot r = 2\pi f \cdot r \quad \Rightarrow \quad \mu = \frac{erv}{2c}$$

Момент импульса e: $M = p \cdot r = mv \cdot r$,

получаем: $$\mu = \frac{ermv}{2mc} = \frac{e}{2mc} M$$



Но момент импульса и магнитный момент – векторы. Расположение: $\perp$ плоскости орбиты, направление – противоположно (рисунок !), поэтому в векторном виде

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2mc}\vec{M}.$$

Вектор $\vec{M}$ - орбитальный момент электрона (механический момент), образует с вектором скорости $\vec{v}$ правовинтовую систему, $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$.

Гиромагнитное отношение :
магнитный момент частицы / орбитальный момент.

Для e в атоме Н:

$$\frac{\mu}{M} = \frac{e}{2mc}$$

Используем правило Бора квантования момента импульса круговых орбит:

$$M = mvr = n \cdot \hbar, \; n = 1,2,3, \; ....$$

Тогда

$$\mu = \frac{e\hbar}{2mc} \cdot n = \mu_B \cdot n,\ n = 1,2,3,\ \ldots$$

Введен магнетон Бора:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0.927 \cdot 10^{-20}$$ эрг/Гс

Следствие: при движении e^- по 1-й боровской орбите, $n = 1$, магнитный момент e^- = 1 магнетону Бора.

Магнитный момент атома Бора квантован (хотя и не совпадает с экспериментом)

В квантовой механике: орбитальный момент квантован (особое правило), магнитный момент

Собственные значения: $\mu_l = \mu_B \cdot \sqrt{l(l+1)},\ l = 0,1,2,\ \ldots$

Проекция магнитного момента на заданное направление Z также квантована:

$$(\mu_l)_Z = -\mu_B \cdot m_l,\ m_l = 0,\pm1,\pm2,\ \ldots,\pm l$$

Почему это важно:

Атом в магнитном поле → взаимодействие магнитного момента с магнитным полем → можно ожидать появление квантовых особенностей → опыты Штерна-Герлаха.