Гл. Квантование атомов

§ Квантования момента импульса

I пост. кв.мех: $\forall$ физ. вел. $q \to \hat{Q}$

разрешён-е $\{q_i\}$: $\hat{Q}\psi = q\cdot\psi$

Причём опер-р физ. вел-ны м. получить из клас. ф-лы:

$$L(\vec{r},\vec{p}) \longrightarrow \hat{L}(\hat{\vec{r}},\hat{\vec{p}})$$

$\vec{r} \to \hat{\vec{r}} = \vec{r}$

$\vec{p} \to \hat{\vec{p}} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\vec{r}}$

$\Rightarrow$ Опер-р момента имп-са:

$$\hat{\vec{L}} = [\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}] = [\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}] \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} \hat{L}_x\psi &= L_x\cdot\psi \\ \hat{L}_y\cdot\psi &= L_y\cdot\psi \\ \hat{L}_z\cdot\psi &= L_z\cdot\psi \end{aligned}$$

Вводят опер-р квадрата момента имп-са:

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

$\Rightarrow$ реш-ся ур. на кванг-е:

$$\boxed{\hat{\vec{L}}^2\cdot Y = L^2\cdot Y}$$

где: L^2 – собствен. знач-я $\hat{\vec{L}}^2$; Y – собствен. ф-и

Решение в сфер. СК: r, θ, φ

решение даёт: $L^2 = l\cdot(l+1)\hbar^2$ $\quad l = 0, 1, 2, \ldots$

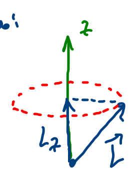
$$\Rightarrow \boxed{L = \hbar\cdot\sqrt{l\cdot(l+1)} \text{ – модуль момента имп-са}}$$

l – орбитальное кв. число

$Y \equiv Y(\theta,\varphi)$ – шаровые ф-и $\qquad \hat{L}^2 \quad \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$

Оказ-ся, что одновременно с L м. быть задано одна из проекций $\Leftrightarrow L_z$ $\quad$ Две остальные неопределены

Векторная модель:



$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \quad \Rightarrow \quad \left.\begin{aligned} \hat{L}_z\Phi &= L_z\cdot\Phi \\ \Phi(\varphi) &= \Phi(\varphi+2\pi) \end{aligned}\right\} \Rightarrow \underline{L_z = m\cdot\hbar}$$

$m = 0; \pm1; \pm2, \ldots$

m – магнитное кв. число

Проекция вектора не м. превзойти модуля вектора

$$|m\cdot\hbar| \leq \hbar\cdot\sqrt{l(l+1)} \quad \Rightarrow \quad |m_{max}| = l$$

$\Rightarrow$ Квант. момента имп-са:

$L = \hbar\cdot\sqrt{l(l+1)}$; $\quad l = 0, 1, 2, \ldots$ – модуль

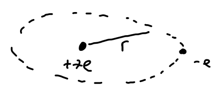
$L_z = m\cdot\hbar$; $\quad m = -l, \ldots, 0, \ldots +l$ – проекц. на некоторое (z-) направл-е

§ Уравн. Шрёдинг. для H
(квантование атома водорода)

Система:

- неподвижн. ядро: $+Ze$
- движущ. вокруг электрон
- сферическ. симметрия

$$u(\vec r) = u(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

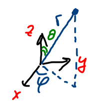


$\Rightarrow$ Стац. ур. Шрёд.:

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + u\psi = E\cdot\psi$$

т.к. $u(r)$ сфер. симмет. $\Rightarrow$ сферическ. СК:



(*) $$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\cdot\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0$$

– сложн. ур-е.

Однозначные, конечные и непрерыв. реш-я получ-се:

1) любых $E > 0$
2) при дискретных отрицат-х E:

$$\boxed{E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\cdot\frac{k^2 Z^2}{n^2} = -\frac{E_0\cdot Z^2}{n^2}}$$ $n = 1, 2, 3, \dots$

$E>0$ – электрон пролетает вблизи ядра и удаляется на ∞.

$E<0$ – электрон связан с ядром.

для $E<0$: $E_n = -\frac{E_0 Z^2}{n^2}$ – эн. из теор. Бора

Собствен. ф-и: $\psi = \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ – зависит от 3-х кв. чисел: n, l, m

n – гл. кв. число – совпадает с номер. эн. ур.

l – орбит. кв. число – опред. L

m – магн. кв. число – опред. L_z

+ оказывается: $l \le n-1$ $\Rightarrow$ $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

$\Rightarrow$ Различ-му знач-ю эн-и E_n соотвес-т несколько ψ_{nlm}

$\Rightarrow$ электрон м. иметь одно знач-е эн., находясь в разных сост-ях

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

(число сост-й, соответ-х данному n)

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

Y – шаровые ф-и

$Y_{lm}(\theta,\varphi) = P_{l|m|}(\theta)\cdot e^{im\varphi}$

$R_{nl}(r)$ – простр-ная часть

#

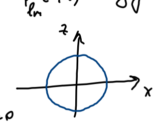
$l, \lvert m\rvert$	$P_{l\lvert m\rvert}(\theta)$	состояния
0, 0	1	S
1, 0	$\cos\theta$	S
1, 1	$\sin\theta$	P

n, l	$R_{nl}(r)$
1, 0	$e^{-r/a_Б}$
2, 0	$\left(2 - \frac{r}{a_Б}\right)\cdot e^{-r/2a_Б}$
2, 1	$\frac{r}{a_Б}\cdot e^{-r/2a_Б}$

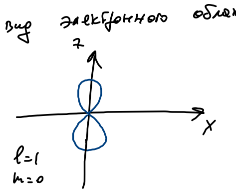
где: $a_Б$ – первый Боровск. радиус

$\psi_{211}(r,\theta,\varphi) = A\cdot r\cdot e^{-\frac{r}{2a_Б}}\cdot\sin\theta\cdot e^{im\varphi}$

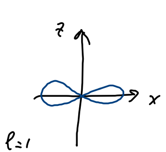
Вид $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ – задаёт и вид электронного облака:



$l=0$
$m=0$



$l=1$
$m=0$

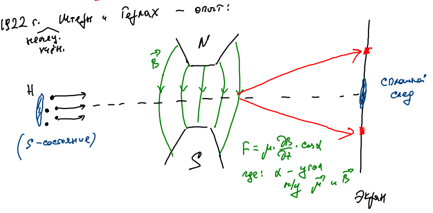


$l=1$
$m=\pm1$

ψ_{nlm}

§ Опыт Штерна и Герлаха. Магнитный момент. Спин.

1922 г. Штерн и Герлах — опыт:
(немец. учён.)

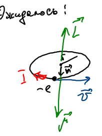


$F = \mu \cdot \frac{\partial B}{\partial z} \cdot \cos\alpha$

где: α - угол м/у $\vec{\mu}$ и $\vec{B}$

Вместо сплошн. пучка наблюд-сь линии, располож. симмет-но

Ожидалось:



электрон, движ-ся по круг. орбите $\Rightarrow$ магнитный момент: $\vec{P}_m = I \cdot S \cdot \vec{n}$

$\vec{\mu} = I \cdot S \cdot \vec{n}$ $\vec{n}$ - вектор положит-й нормали $\vec{\mu} \equiv \vec{P}_m$

S – площадь, охват. контуром

I – ток

$$\mu = I \cdot S = e \cdot \nu \cdot \pi r^2 = \left\{ \nu = \frac{1}{T} = \frac{1}{\frac{2\pi r}{v}} = \frac{v}{2\pi r} \right\} = \frac{e \cdot v \cdot r}{2} = \{ L = m v r \} = \frac{e \cdot L}{2m}$$

$\Rightarrow \frac{\mu}{L} =$ гиромагнитное соотнош-е $= -\frac{e}{2m}$ класс: $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \cdot \vec{L}$

квант. физ: $\vec{\mu} \to \hat{\vec{\mu}} = -\frac{e}{2m} \cdot \hat{\vec{L}}$

$\Rightarrow$ ур. квант-е: $\hat{\vec{\mu}}^2 \psi = \mu^2 \cdot \psi \Rightarrow \mu = -\frac{e}{2m} \cdot \hbar \cdot \sqrt{l(l+1)} = -\mu_B \cdot \sqrt{l(l+1)}$

$\Rightarrow$ магнит. момент связан с моментом имп-са

связан с орбитальн. движ-м
$$\begin{cases} \mu_L = -\mu_B \cdot \sqrt{l(l+1)} \\ \mu_{L_z} = -\mu_B \cdot m_l \end{cases}$$
где: $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ – магнетон Бора

H в „S-состоянии" $\Leftrightarrow$ $L = 0$ ($l = 0$) $\Rightarrow \mu = 0 \Rightarrow F = \mu \cdot \frac{\partial B}{\partial z} \cos\alpha = 0$

$\Rightarrow$ атомы H д. лететь не рассеиваясь $\Rightarrow$ „одно пятно"

1926 г. Уленбек и Гаудсмит (Гипотеза)!

Электрон обладает собствен. моментом имп-са $\vec{S}$ с $2^{мя}$ проекц-ми на z

$\vec{S}$ – названный „спином"

$S = \hbar \cdot \sqrt{s \cdot (s+1)}$ $S_z = m_s \hbar = \left\{ -\frac{\hbar}{2}; +\frac{\hbar}{2} \right\}$

где: s – спинов. квант. число m_s – магнитн. спин. кв. число $m_s = -s \dots 0 \dots s$

Это возм-но, если: $s = \frac{1}{2}$

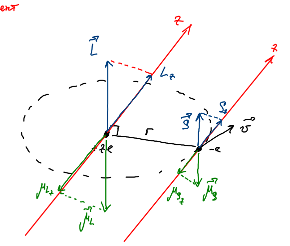
$\Rightarrow S \equiv L_s = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$ $S_z = \left\{ -\frac{\hbar}{2}; +\frac{\hbar}{2} \right\}$

в 2 раза больше

$\vec{S} \longrightarrow \vec{\mu}_s = -\frac{2 \cdot e}{2m} \cdot \vec{S} \Rightarrow \mu_s = -2 \mu_B \cdot \sqrt{s(s+1)}$

спин   спиновый магнит. момент   или $\mu_{s_z} = -2 \mu_B \cdot m_s$

Итак:



μ_L – орбитальный магн. момент

μ_s – спиновый магн. момент

§ Многоэлектрон. атом. Принцип Паули

Если атом содержит неск. электронов

для i-го: $L_i = \hbar \sqrt{l_i (l_i + 1)}$ $\Rightarrow \mu_{L_i} = \dots$

$L_{z_i} = \hbar \cdot m_i$ $\mu_{L_{z_i}} = \dots$

$S_i = \hbar \cdot \sqrt{s_i (s_i + 1)}$ $\Rightarrow \mu_{s_i} = \dots$

$S_{z_i} = \hbar \cdot m_{s_i}$

Суммарный момент: $\vec{L} = \sum \vec{L}_i$ $\vec{S} = \sum S_i$

полного момента: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$\forall$ эл-н м. находиться в сост-ях: n, l, m_l, m_s

Как электр. распред. по сост-м:

Принц. Запрета Паули:

в $\forall$ кв. сост. м. нах-ся не более $1^{го}$ эл-на

$\Rightarrow$ для одного набора $\{n, l, m_l, m_s\}$ – один ур. эн – один электрон

Д/з: заполн. эн. уровней атомов (формир-е Табл. Менделеева)