

## 13.4. Основные постулаты квантовой теории

Состояние квантовой частицы определяется заданием  $\psi$ -функции, вид которой зависит от конкретного потенциального поля.  $\psi$ -функция описывает распределение по координатам, по импульсам и другим характеристикам частицы (энергия, момент импульса и др.)

**Пример:** Определим среднее значение координаты  $x$  частицы, если  $\psi$ -функция известна.

$$dP = |\psi|^2 dx = \psi^* \psi dx$$

- вероятность обнаружения частицы в интервале  $x, x+dx$ .

$$\langle x \rangle = \int x \psi^* \psi dx$$

- интегрирование проводится в интересующей нас области.

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x) \psi^* \psi dx$$

- среднее значение любой функции



Можно доказать

$$\langle p_x \rangle = \int \psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx$$

**Общее утверждение квантовой теории:** среднее значение любой физической величины  $Q$  находится по формуле

$$\langle Q \rangle = \int \psi^* \hat{Q} \psi dx$$

где  $\hat{Q}$  — оператор физической величины  $Q$ .

Сопоставляя формулы, делаем вывод

$$\hat{x} = x$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

**Общее правило:** формулы классической физики для связи между величинами в квантовой теории следует рассматривать как формулы, связывающие операторы этих величин.

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$



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



$$\hat{p}^2 = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right)^2$$

$$i^2 = -1$$

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \nabla^2$$

**Оператор кинетической энергии**

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

**Оператор полной энергии частицы – Гамильтониан**

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U$$

**Зная операторы, можно найти средние значения  $\langle p^2 \rangle$ ,  $\langle T \rangle$ ,  $\langle E \rangle$ , если известна  $\psi$ -функция частицы.**



**Следующий основной постулат квантовой теории:** состояние, в котором физическая величина  $Q$  имеет определенное значение, описывается  $\psi$ -функцией, являющейся решением уравнения

$$\hat{Q}\psi = Q\psi$$

**Проверка**

$$\langle Q \rangle = \int \psi^* \hat{Q} \psi dV = \int \psi^* Q \psi dV = Q \int \psi^* \psi dV = Q$$

Действительно  $\langle Q \rangle = Q$ . Других значений  $Q$  в этом состоянии нет. Таким образом,  $\psi$ -функции, являющиеся решением уравнения описывают собственные состояния.

Набор собственных значений для оператора определяет значения физической величина  $Q$ , которые могут быть найдены из опыта при измерении данной величины.




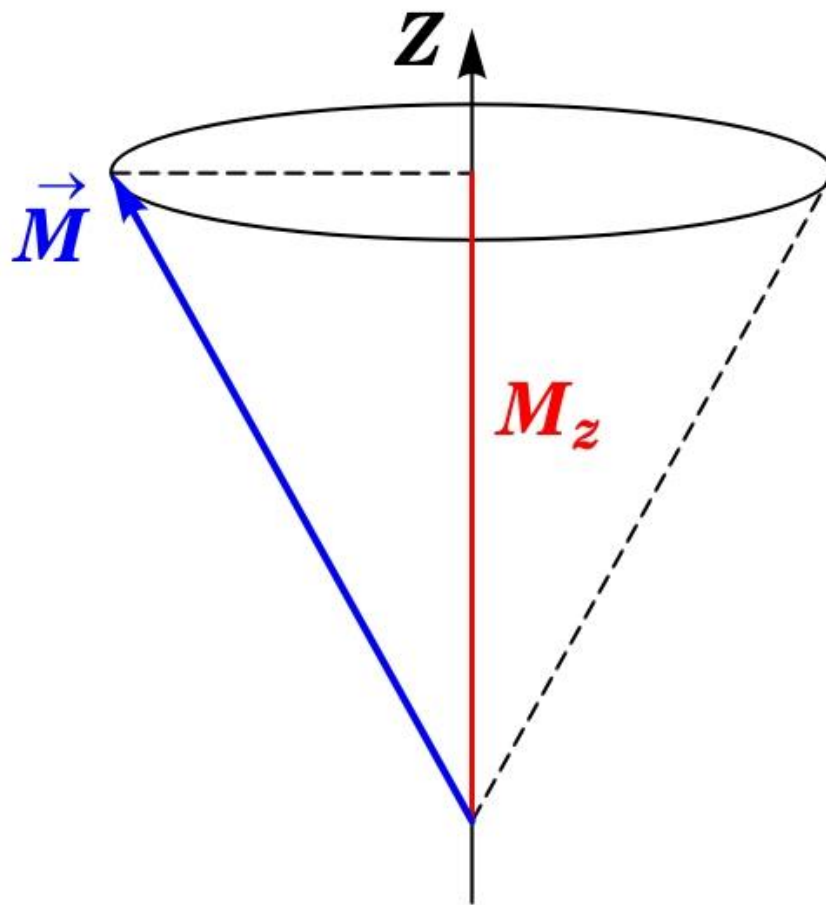
**Набор собственных значений физической величины  $Q$  может быть:**

- непрерывным,
- дискретным.

**Опыт показывает, что в последнем случае измеренные значения  $Q$  действительно оказываются дискретными (оптические спектры атомов, состоящие из отдельных линий).**

### **13.5. Квантование момента импульса**

- В квантовой теории модуль момента импульса может быть задан сколь угодно точно только с одной из проекций, например,  $M_z$ .
  - Другие две проекции оказываются полностью неопределенными.
  - Это означает, что направление момента в пространстве является неопределенным.
- 



**Наглядное представление:** вектор  $\vec{M}$  как-то «размазан» по образующим конуса, ось которого совпадает с направлением оси  $Z$ .




Найдем оператор момента импульса. Согласно классической механике

$$\vec{M} = [\vec{r}\vec{p}] = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

Оператор проекции момента импульса на ось Z

$$\hat{M}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

В сферической системе координат  $(r, \theta, \varphi)$ .

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


**Квадрат момента импульса можно найти из решения уравнения**

$$\hat{M}^2 \psi = M^2 \psi$$

**Можно получить**

$$M^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

**$l$  —орбитальное (или азимутальное) квантовое число.**

**Модуль момента импульса является дискретным (квантованным)**

$$M = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

**Проекция момента  $M_z$ .**

**Т.к. в одном и том же состоянии проекции момента на два различных направления не могут иметь определенные значения, то избранное направление можно взять произвольно.**

**Такое направление обычно принимают за ось  $Z$ , так как в этом случае оператор  $M_z$  дается более простой формулой.**

**Чтобы найти  $M_z$  нужно решить уравнение**





$$\hat{M}_z \psi = M_z \psi$$

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

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = M_z \psi$$

Решение ищем в виде

$$\psi = C e^{\alpha \varphi}$$

$$-i\hbar C \alpha e^{\alpha \varphi} = M_z C e^{\alpha \varphi}$$

$$\alpha = \frac{iM_z}{\hbar}$$

$$\psi = C e^{iM_z \varphi / \hbar}$$

Из условия однозначности следует

$$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$$

~~$$C e^{iM_z \varphi / \hbar} e^{iM_z 2\pi / \hbar} = C e^{iM_z \varphi / \hbar}$$~~

$$e^{iM_z 2\pi / \hbar} = 1$$

$$e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha$$

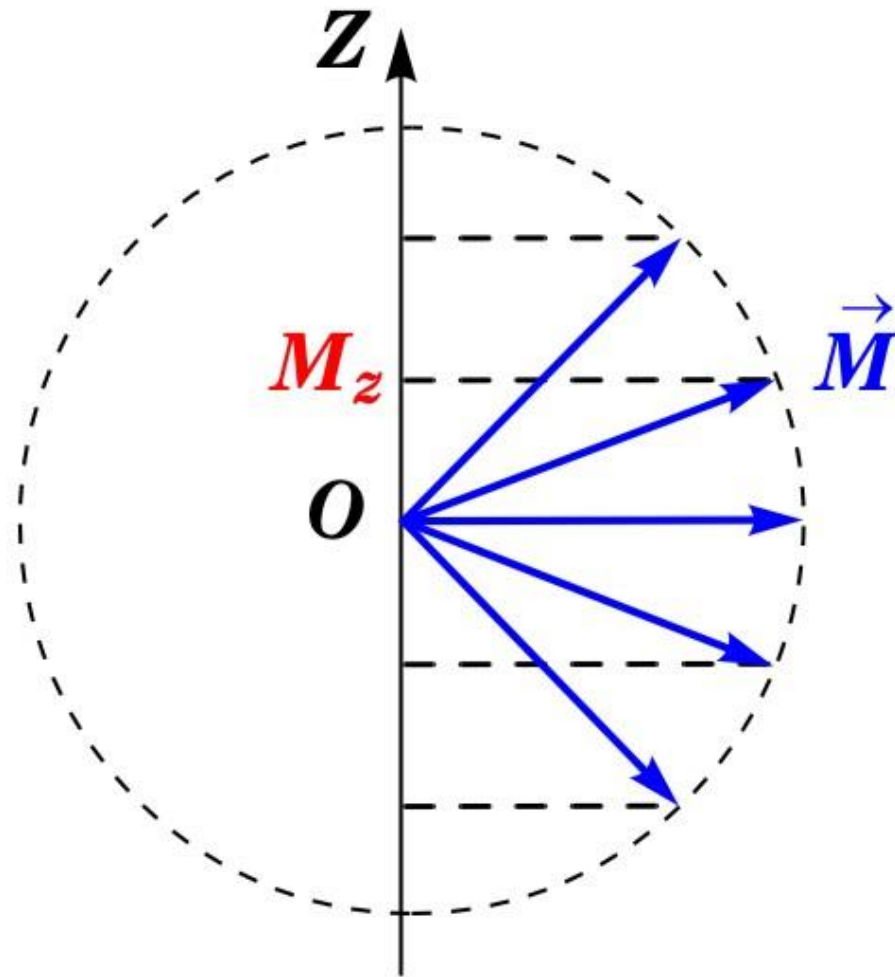
$$\cos \frac{M_z 2\pi}{\hbar} = 1, \quad \sin \frac{M_z 2\pi}{\hbar} = 0$$

$$\frac{M_z 2\pi}{\hbar} = m 2\pi, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2$$



$$M_z = m\hbar$$

$m$  - магнитное квантовое число. Проекция момента импульса на любое направление квантуется



**Принцип суперпозиции для волновой функции:** Если у некоторой системы существуют состояния с волновыми функциями  $\psi_1$  и  $\psi_2$  то для нее существуют также состояние

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

$c_1, c_2$  – постоянные коэффициенты.

Тогда, волновая функция  $\psi_l$ , соответствующая квантовому числу  $l$ , представляет собой суперпозицию состояний  $\psi_{lm}$ , отличающихся друг от друга квантовым числом  $m$ . Состояние с заданным  $l$  является **вырожденным** по  $m$

Проекция вектора не может быть больше модуля

$$|M_z| \leq M \Rightarrow |m| \leq \sqrt{l(l+1)}$$

$m=l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$ .  $m$  принимает  $2l + 1$  значений – **кратность вырождения**.



## 13.6. Квантование атома водорода

Рассмотрим простейшую систему, состоящую из электрона, который движется в кулоновском поле ядра с зарядом  $Ze$ .  
Такую систему называют **водородоподобной**.

1.  $Z = 1$  атом водорода  $H$ ,
2.  $Z = 2$  – ион  $He^+$ ,
3.  $Z = 3$  – ион  $Li^{++}$ .

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (\text{СГС})$$

$r$  — расстояние между электроном и ядром.



## Уравнение Шредингера

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

В центрально-симметричном поле удобно использовать сферическую систему координат.

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Решение уравнения Шр. проводят методом разделения переменных с учетом требований, налагаемых на  $\psi$ -функцию: она должна быть **однозначной, конечной, непрерывной и гладкой.**

Этим требованиям можно удовлетворить при

1. любых  $E > 0$ ,
2. дискретных значениях  $E_n$  в области  $E < 0$ .



Случай ( $E < 0$ ) соответствует **связанным состояниям** электрона (электрону в атоме).

Решая уравнения Шр., получаем формулу для энергетических уровней без использования каких-либо дополнительных постулатов. Эта формула совпадает с формулой Бора.

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Собственные функции уравнения Шр., содержат три целочисленных параметра —  $n, l, m$ :

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

- $n=1, 2, 3, \dots$  – **главное** квантовое число,
- $l=0, 1, 2, \dots, n-1$  – **орбитальное** квантовое число,
- $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  – **магнитное** квантовое число.



Энергия электрона зависит только от главного квантового числа  $n$ .

Электрон может иметь одно и то же значение энергии, находясь в нескольких различных состояниях.

Каждому собственному значению  $E_n$ , (кроме случая  $n=1$ ) соответствует несколько собственных функций  $\psi_{nlm}$ , отличающихся значениями квантовых чисел  $l$  и  $m$ .

Состояния с одинаковой энергией называют **вырожденными**, а число различных состояний с определенным значением энергии  $E_n$  — **кратностью вырождения** данного энергетического уровня.

При данном  $n$  кв. число  $l$  принимает  $n$  значений. Каждому из значений числа  $l$  соответствует  $2l + 1$  значений  $m$ .



## Число различных состояний для данного $n$

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = n^2$$

Это число надо удвоить из-за наличия **собственного механического момента (спина)** у электрона. Поэтому кратность вырождения  $n$ -го энергетического уровня  $N = 2n^2$ .

### Символы состояний

<i>Кв. число <math>l</math></i>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<i>Символ</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

### Примеры

1s,

2s, 2p

3s, 3p, 3d





# Собственные функции уравнения Шредингера

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r), \Theta_{l|m|}(\theta) \exp(im\varphi)$$

Функция  $\Theta_{l|m|}(\theta) \exp(im\varphi)$  - собственная функция оператора квадрата момента импульса. Для  $s$ -состояний ( $l=0$ ) эта функция равна  $\text{const}$ , поэтому  $\psi_{n00} = f(r)$ .

## Наиболее простые функции

Состояние	$n, l$	$R(\rho)$	Состояние	$l,  m $	$\Theta_{l m }(\theta)$
1s	1,0	$\exp(-\rho)$	s	0,0	1
2s	2,0	$(2-\rho) \exp(-\rho/2)$	p	1,0	$\cos \theta$
2p	2,1	$\rho \exp(-\rho/2)$	p	1,1	$\sin \theta$

$\rho = r/r_1$ ,  $r_1$  — радиус 1ой Боровской орбиты.

$$\psi_{100} = A \exp(-\rho), \quad \psi_{211} = A \rho \exp(-\rho/2) \sin \theta \exp(i\varphi)$$

## 1s состояние

$$\psi_{1s} = A \exp(-r/r_1)$$

Вероятность нахождения электрона в объеме  $dV$ :  $dP = |\psi|^2 dV$ .  
В качестве  $dV$  возьмем слой толщиной  $dr$  и радиусом  $r$ .

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

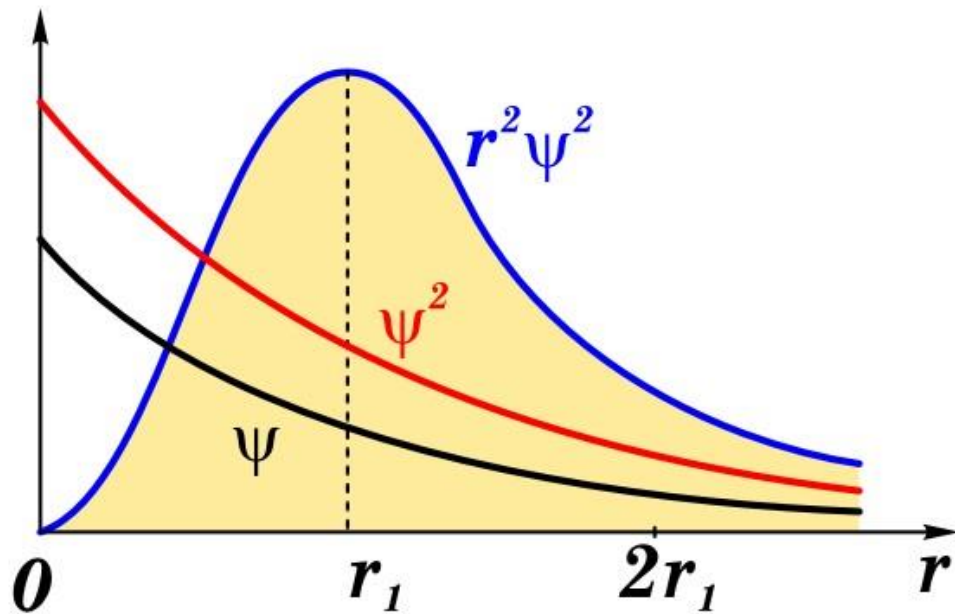
Вероятность нахождения электрона в слое  $dr$ :  $dP = 4\pi\psi^2 r^2 dr$ .  
 $C$  – нормировочная константа.

Плотность вероятности (функция распределения)

$$f(r) = \frac{dP}{dr} = Cr^2 \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right)$$

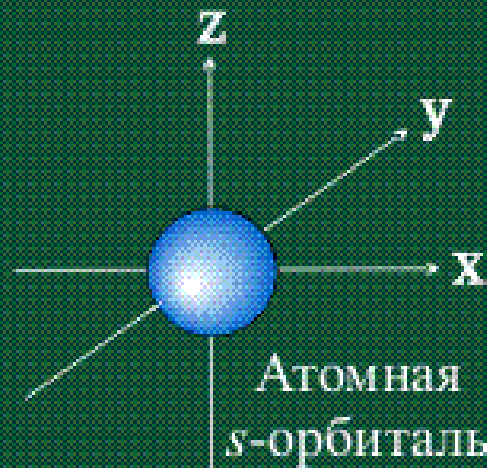
$$f'(r) = \cancel{C} 2r \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right) - C \frac{2}{r_1} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right) = 0 \quad r - \frac{r^2}{r_1} = 0$$

Наиболее вероятное расстояние электрона от ядра в  $1s$  состоянии:  $r_{\text{вер}} = r_1$ .

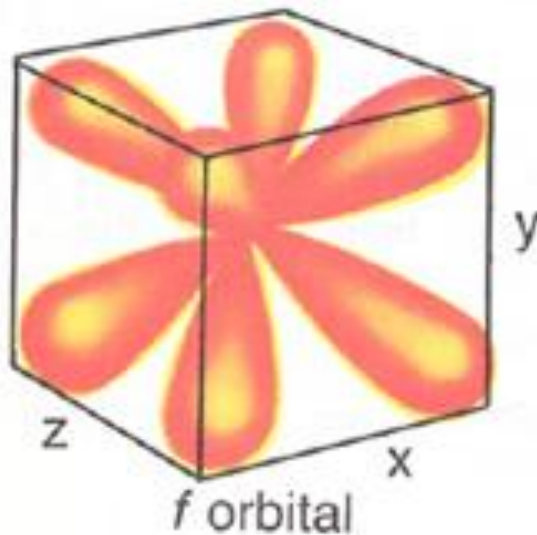
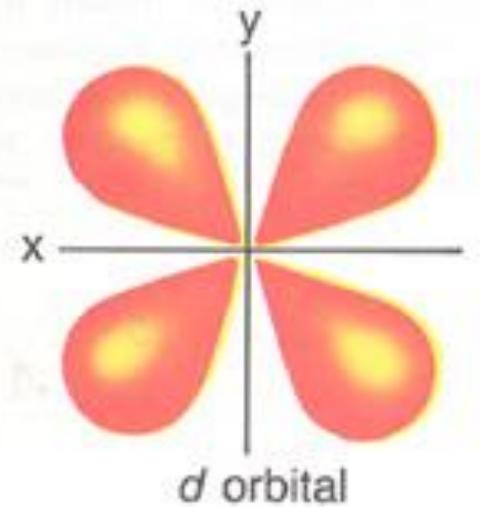
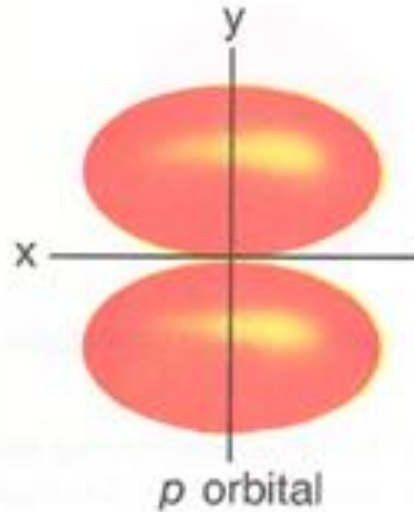
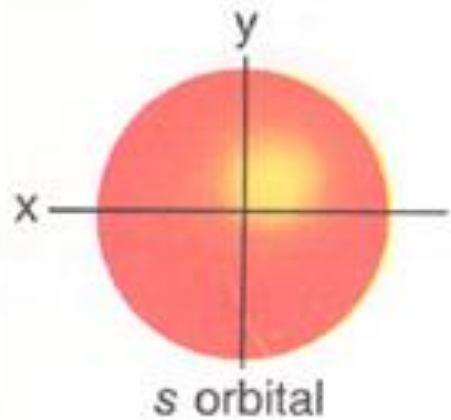


$|\psi|^2$  – характеризует вероятность нахождения электрона в единице объема.  $|\psi|^2 r^2$  – в сферическом слое единичной толщины.

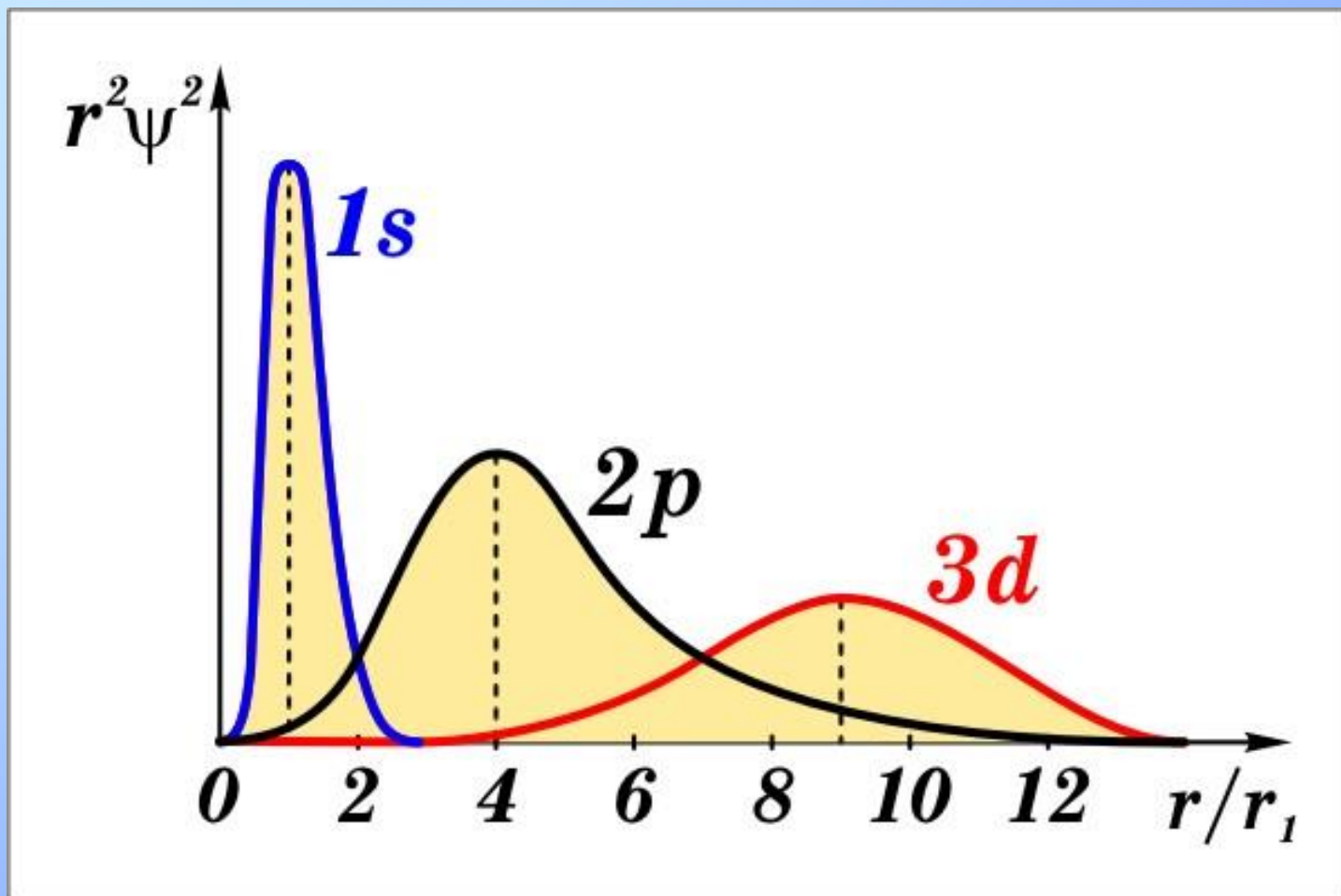
Для наглядности вводят представление об электронном облаке, плотность распределения которого  $\sim dP/dV$ . Для  $1s$  состояния  $\psi$  не зависит от  $\theta$  и  $\varphi$   $\Rightarrow$  облако сферически - симметрично



В других состояниях ( $p$ ,  $d$ , ...) распределение электронного облака уже не является сферически – симметричным и зависит от  $\theta$ .



Если усреднить волновые функции по  $\theta$ , то останется зависимость только от  $r$



Максимумы совпадают с радиусами Боровских орбит.