7. Квантовые числа

Рассмотрим ядро атома водорода и электрон. Оператор углового момента (или момента импульса) в квантовой механике выглядит так:

$$\hat{L} = [\hat{r}\hat{p}] = \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ x & y & z \\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} & -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}$$

Работать с угловым моментом в Декартовой прямоугольной системе координат неудобно, поэтому координаты переводят в сферическую систему – $\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta\varphi \end{cases}$

Тогда $\hat{L}_x = -i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$, $\hat{L}_y = -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$, $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$

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

Теперь напишем стационарное уравнение Шрёдингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi(r) = E\psi(r)$$

Для ядра соблюдается центральная симметрия, поэтому ψ зависит только от r, а $U(r) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

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

Будем искать решения $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$. Тогда, подставляя в уравнение, получаем:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\psi(r) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi(r) = E\psi(r)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right)R(r) + \left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y(\theta,\varphi) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi(r) = E\psi(r)$$

$$\frac{r}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) + \frac{1}{Y}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right) = 0.$$

Уравнение Шрёдингера разделилось на две части: одна зависит от радиуса, а другая от углов. Из этого получаем связь между радиусом и углами

Пусть $\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} = -l(l+1)Y$ (выражение $l(l+1)$ появляется как следствие уравнения Лежандра), тогда:

$$\hat{L}^2 Y = \hbar^2 l(l+1)Y$$

Оператор $\hat{L}^2$ линейный, поэтому $\hbar^2 l(l+1)$ – собственные числа матрицы оператора для собственных функций Y, то есть $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ – момент импульса электрона квантуется при $l = 0, 1, 2, \ldots$

Теперь пусть $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, тогда:

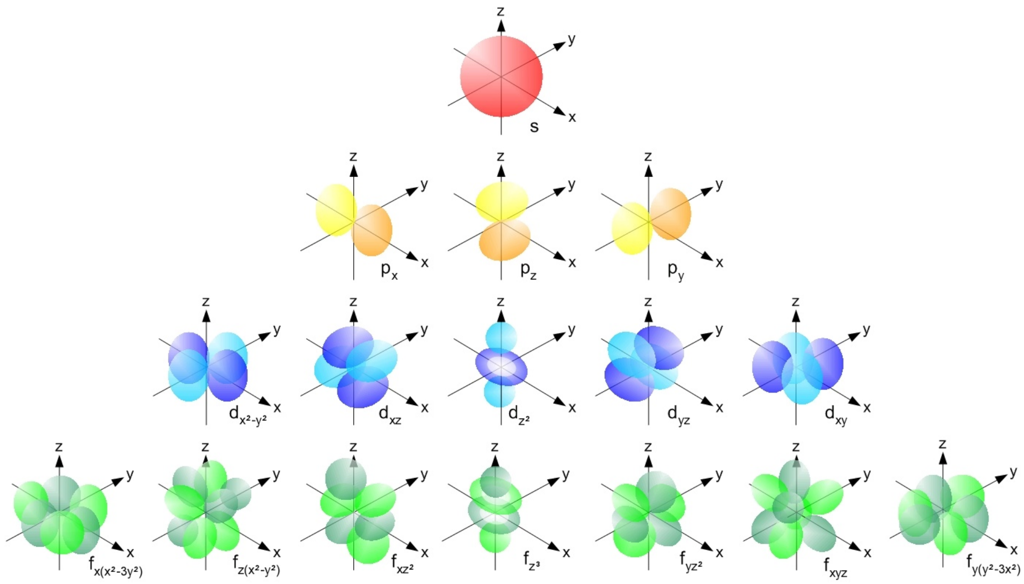
$$\sin^2\theta \frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) + l(l+1)\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}$$

Пусть $-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} = m^2$ или $\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} = -m^2\Phi$

Оператор $-\frac{\hat{L}_z^2}{\hbar^2} = \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$ линейный, поэтому $\hat{L}_z^2\Phi = \hbar^2 m^2\Phi$, то есть m^2 – собственные числа и $L_z = m\hbar$, где $m \in \mathbb{Z}$

Таким образом, $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ и $L_z = \hbar m$. Числа l и m наряду с n называют квантовыми числами
Кроме того, оператор $\hat{L}^2$ и оператор квадрата какой-либо из проекций - коммутативные, что означает, что, зная 2 проекции момента импульса и модуль момента импульса, можно узнать третью проекцию

Но какое отношение эта математика имеет к физике?
Для атома водорода $U = -\frac{kZe^2}{r}$, где $Z = 1$ – заряд ядра, $k = 9 \cdot 10^9$ – электрическая постоянная
Функция потенциала описывает потенциальную яму. Для нее уравнение Шрёдингера такое:
$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{kZe^2}{r}\right)\psi = 0$
При решении уравнения Шрёдингера в сферических координатах получаем, что собственные значения полной энергии электрона E и собственные волновые функции ψ зависят от целых чисел
Число n называют главным квантовым числом, l – орбитальным квантовым числом, а m – магнитным квантовым числами
Энергия выводится как $E = -\frac{k^2Z^2e^4m'}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$, где $m' = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$ – приведенная масса. Если $E = 0$ для электрона, то электрон оторвался от атома. Если $E > 0$, то электрон свободный, пролетает вблизи ядра и удаляется. Если $E < 0$, то электрон связан с ядром
Если электрона будет 2, то каждый из них имеет свою ψ-функцию. Для молекулы получает два ядра, получаем 6 функция потенциала – каждая для взаимодействия между двумя ядрами и двумя электронами
Так как n, l и m задают волновую функция ψ для электрона, то они задают вероятностное пространство электрона в атоме
Отсюда для разных l и m получаем разные формы орбиталей – вероятностных мест расположения электронов



На n-ом уровне возможны n орбитальных чисел l (от 0 до $n-1$), а для каждого числа l возможны $2l+1$ магнитных чисел m. Из этого получаем, что на n-ом энергетическом уровне возможны n^2 орбиталей

Каждой группе линий присвоили буквенное обозначение:

- Для $l = 0$ орбиталь s – sharp (острая)
- Для $l = 1$ орбиталь p – principal (главная)
- Для $l = 2$ орбиталь d – diffuse (рассеянная)
- Для $l = 3$ орбиталь f – fundamental (основная)

Эти термины описывали характер спектральных линий, а не сами орбитали. Сами орбитали обозначаются сочетанием главного квантового числа и буквенного обозначения, например, $3s$ – орбиталь для $n = 3$ и $l = 0$

В итоге уравнение Шрёдингера для водорода подтвердило модель Бора с поправкой на приведенную массу