

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 – $\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$

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

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

Теперь напишем стационарное уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r) = E\psi(r)$$

Для ядра соблюдается центральная симметрия, поэтому ψ зависит только от r , а $U(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

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:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r) &= E\psi(r) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) R(r) + \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y(\theta, \varphi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r) &= E\psi(r) \\ \frac{r}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) + \frac{1}{Y} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right) &= 0. \end{aligned}$$

Уравнение Шредингера разделилось на две части: одна зависит от радиуса, а другая от углов.

Из этого получаем связь между радиусом и углами

Пусть $\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -l(l+1)Y$ (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 $l = 0, 1, 2, \dots$

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

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

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

Оператор $-\frac{\hat{L}_z^2}{\hbar^2} = \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$ 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

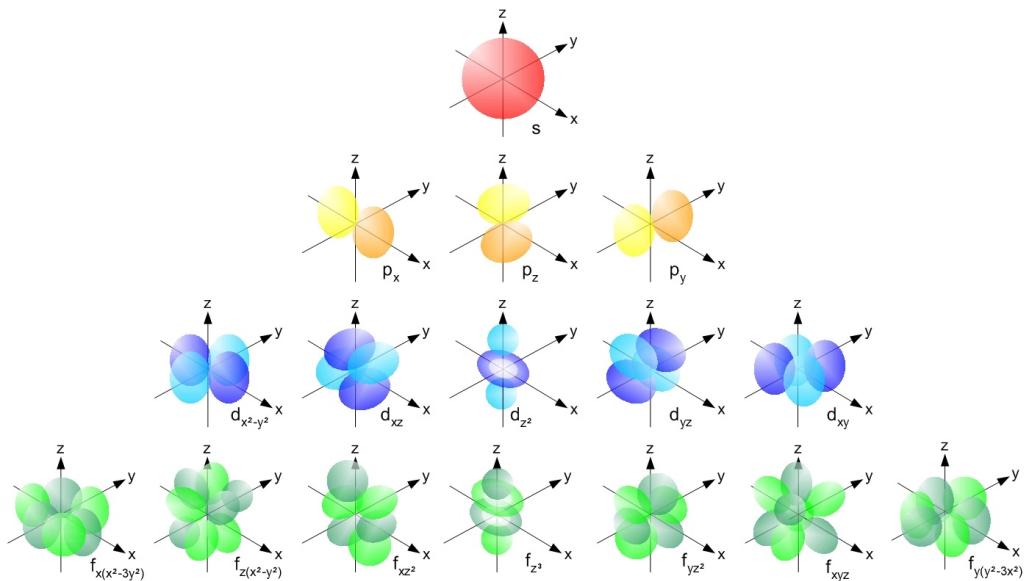
Число n называют главным квантовым числом, l – орбитальным квантовым числом, а m – магнитным квантовым числами

Энергия выводится как $E = -\frac{k^2 Z^2 e^4 m'}{2\hbar^2 n^2}$, 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 функций потенциала – каждая для взаимодействия между двумя ядрами и двумя электронами

Так как n , l и m задают волновую функцию 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