

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

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 напомним стационарное уравнение Шрёдингера:

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

Для ядра соблюдается центральная симметрия, поэтому  $\psi$  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:

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

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

Из этого получаем связь между радиусом и углами

Пусть  $\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -l(l+1)Y$  (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  $\psi$  зависят от целых чисел.

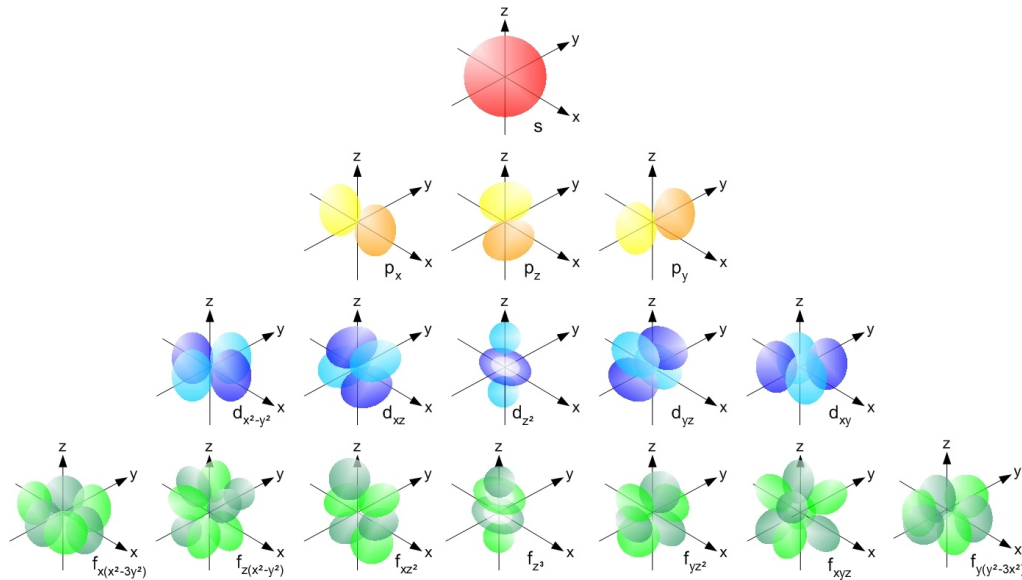
Число  $n$  называют главным квантовым числом,  $l$  – орбитальным квантовым числом, а  $m$  – магнитным квантовым числом.

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  $\psi$ -функцию. Для молекулы получаем два ядра, получаем 6 функций потенциала – каждая для взаимодействия между двумя ядрами и двумя электронами.

Так как  $n$ ,  $l$  и  $m$  задают волновую функцию  $\psi$  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