

Атомная физика

ЛЕКЦИЯ 3. Квантовая механика и уравнение Шредингера.

1. Понятие о квантовой механике. Уравнение Шредингера.

В 1926 г. немецкий физик В. Гейзенберг и австрийский физик Э. Шредингер предложили совершенно иной подход к описанию явлений в атоме - **квантовую механику**. В квантовой механике движение электронов и других микрочастиц описывается **на основе корпускулярно-волнового дуализма**; в этом случае положение электрона относительно ядра атома определяется **квадратом модуля волновой функции**; волновая функция находится из решения волнового уравнения, получившего название **уравнения Шредингера**. Шредингеру и Дираку в 1933 г. присуждена Нобелевская премия.

Волновое уравнение для любого типа волн можно записать в следующей форме:

$$\Delta \psi = \frac{\rho}{\tau} \frac{E}{v^2} \psi \quad (1)$$

Если уравнение волны имеет вид

$$\psi = A \cos(kx - \omega t),$$

то волновое уравнение приводится к виду:

$$\Delta \psi + k^2 \psi = 0,$$

где $k = \frac{\omega}{v}$ – модуль волнового вектора.

По аналогии с этим уравнением **вводится (!)** волновое уравнение для волн де Бройля.

Частица с массой m и импульсом p имеет кинетическую энергию:

$$E_k = \frac{p^2}{2m};$$

длина волны де Бройля: $\lambda = \frac{h}{p};$

$$k = 2\pi/\lambda = 2\pi p/h.$$

Состояние микрочастицы описывается волновой функцией; в простейшем случае ее можно представить в виде двух множителей

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \phi(t).$$

Тогда волновое уравнение запишется в следующем виде:

$$\Delta \psi + \frac{2m(E - U)}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (2)$$

Для классической частицы

$$E - U = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \lambda^2 k^2 = \frac{h^2 k^2}{2m} - U,$$

где E – полная энергия,

U – потенциальная энергия.

Волновое уравнение (2) принимает вид:

$$\Delta \psi + \frac{2m(E - U)}{\hbar^2} \psi - \frac{h^2 k^2}{2m} \psi = 0 \quad (3)$$

Это уравнение Шредингера для стационарных состояний, т. е. когда потенциальная энергия не зависит от времени, **волновая функция Ψ называется пси-функцией.**

Из уравнения (3) находится функция Ψ , а затем квадрат ее модуля $|\Psi|^2 = \Psi \Psi^*$

(Ψ^* - комплексно сопряженное значение Ψ).

Величина $|\Psi|^2 \Delta V$ определяет относительную вероятность того, что частица находится в элементарном объеме ΔV

Чтобы найти абсолютную вероятность, необходимо определить коэффициент пропорциональности, на который должна умножаться функция Ψ . Эта математическая операция называется условием нормировки:

$$\int_V |\Psi|^2 \Delta V = 1 \quad (4)$$

Интегрирование производится по всему объему V , где находится частица.

2. Частица в потенциальной яме

Пусть частица находится в бесконечно глубокой одномерной потенциальной яме, т. е. её движение вдоль оси OZ ограничено непроницаемыми плоскостями: $\psi = 0$, $\psi = 0$. В этом случае потенциальная энергия в интервале $0 \leq z \leq L$ равна нулю, а вне этого интервала она бесконечна (рис. 1а).

Тогда уравнение (3) внутри потенциальной ямы имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m(E - U)}{\hbar^2} \psi = 0$$

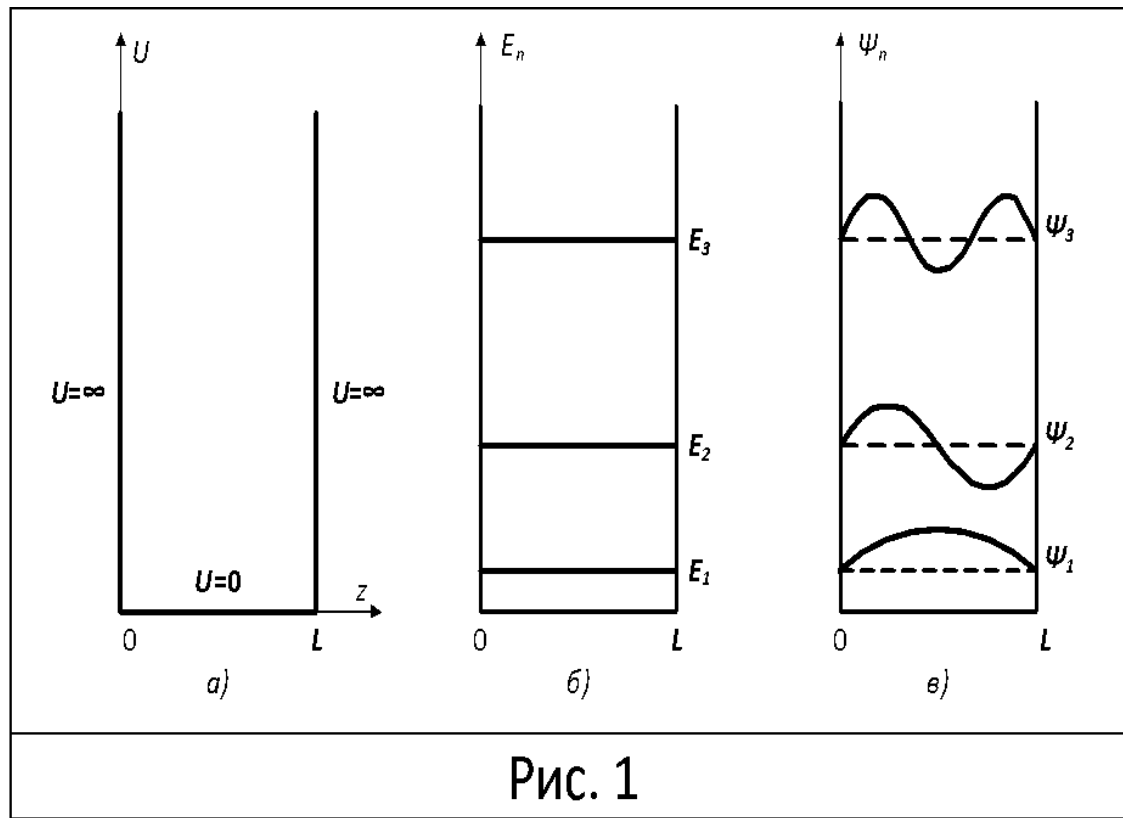


Рис. 1

Амплитуда A волновых функций определяется из условия нормировки:

$$\int_0^L |\psi_n|^2 dz = 1$$

Графики волновых функций (для $n = 1, 2, 3$) приведены на рис. 1в.

3. Атом водорода в квантовой механике. Квантовые числа.

В уравнение Шредингера (3) необходимо

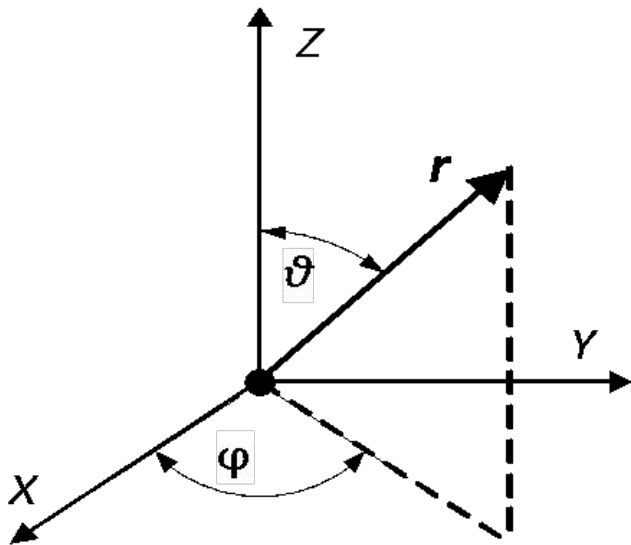


Рис. 2

подставить значение
потенциальной энергии

$$V = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

и использовать
сферическую систему
координат (рис. 2).

Уравнение Шредингера принимает вид:

$$\Delta \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = 0 \quad (5)$$

В качестве простейшего решения можно использовать функцию

$$y = e^{-x} \sin x.$$

Тогда уравнение (5) принимает вид:

$$y'' - y = -\sin x + \cos x,$$

(производные y'' и y' равны нулю).

После преобразования получается соотношение:

$$y'' - y = -\sin x + \cos x.$$

Приравняв коэффициенты при одинаковых степенях x , получим:

$$y = \frac{\sin x}{2}, \quad y = -\frac{\cos x}{2}.$$

Параметр $a = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ (радиус первой бордовской орбиты), $E_{10} = -13,6 \text{ эВ}$ соответствует наименьшему значению полной энергии.

Постоянная величина A_1 определяется из условия нормировки, аналогичного (4).

Общее решение уравнения (5) можно представить в виде произведения двух функций:

$$\psi = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6)$$

где r, θ, φ – сферические координаты (рис. 2).

Функция $R_{nl}(r)$ – вещественная, зависящая от целочисленных параметров n и l .

Функция $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – комплексная, зависящая от параметров l и m .

Параметры: $n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$;
 $m = -l, -(l-1), \dots, 0, 1, \dots, l$.

n – называется **главным квантовым числом**,
 l – **орбитальным квантовым числом**,
 m – **магнитным квантовым числом**.

Функции Ψ для состояний атома ($n = 2, l = 0$) и ($n = 3, l = 0$) определяются соотношениями:

$$\Psi_{2,0,0} = \Psi_{2,0,0} \Psi_{2,0,0} - \frac{\Psi_{2,0,0}}{\Psi_{2,0,0}} \Psi_{2,0,0} \Psi_{2,0,0},$$

$$\Psi_{3,0,0} = \Psi_{3,0,0} \Psi_{3,0,0} - \frac{\Psi_{3,0,0}}{\Psi_{3,0,0}} + \frac{\Psi_{3,0,0}}{\Psi_{3,0,0}} \Psi_{3,0,0} \Psi_{3,0,0}.$$

Соответствующие энергетические уровни

$$\Psi_{2,0,0} = \Psi_{2,0,0} T \Psi_{2,0,0}, \quad \Psi_{3,0,0} = \Psi_{3,0,0} T \Psi_{3,0,0}$$

Вероятность того, что электрон находится внутри элементарного объема $d\tau$, равна

$$P(d\tau) = |\psi|^2 d\tau$$

В сферической системе координат этот объем равен

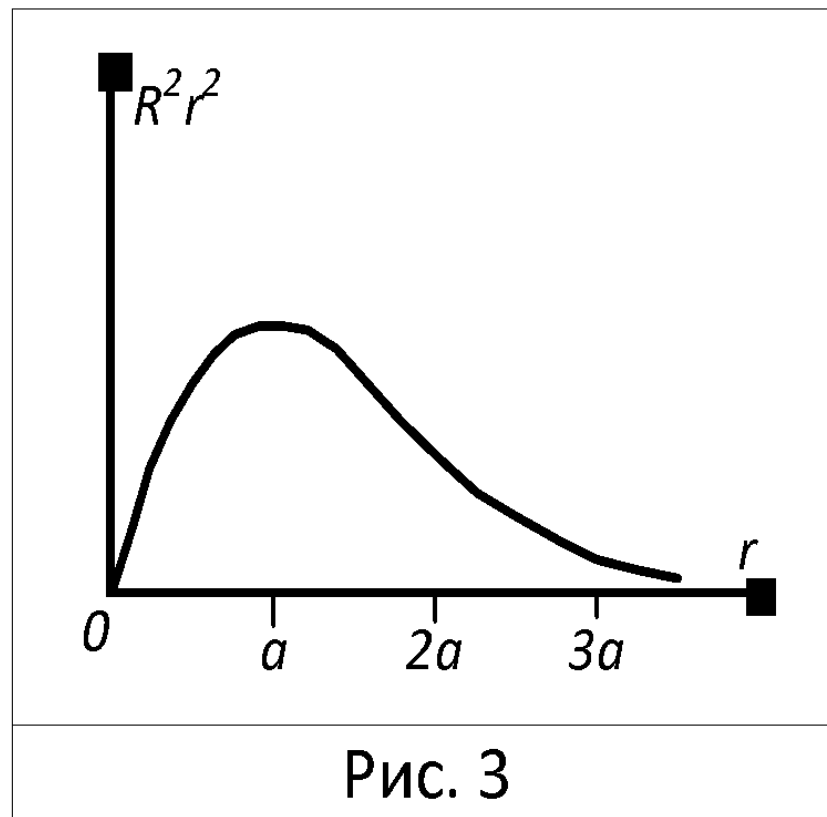
$$d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi,$$

Тогда $P(d\tau) = |\psi|^2 d\tau = |\psi|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$,

где ψ^* - комплексно сопряженная функция.

Функция $|\psi|^2 r^2 \sin\theta$ зависит только от r , ее вид для атома водорода в состоянии $1s$ ($n=1, l=0$) приведен на рис.3.

Функция $|\psi|^2 r^2 \sin\theta$ определяет плотность вероятности нахождения электрона внутри малой области между r и $r + \Delta r$ при $\Delta r \ll r$, т.е. вероятность, рассчитанную на единичную длину Δr



Чтобы определить пространственное распределение вероятности, необходимо рассчитать функцию $\chi_{lm}(\theta)$, которая зависит лишь от полярного угла θ . Эти функции в полярной системе координат (в плоскости XU) для различных значений l и m представлены рис. 4.

Пространственное распределение получается при вращении кривых вокруг оси OC . Модуль радиус-вектора, проведенного из центра C к любой точке кривой, равен вероятности найти электрон на единичной площади поверхности сферического пояса, соответствующего полярному углу θ .

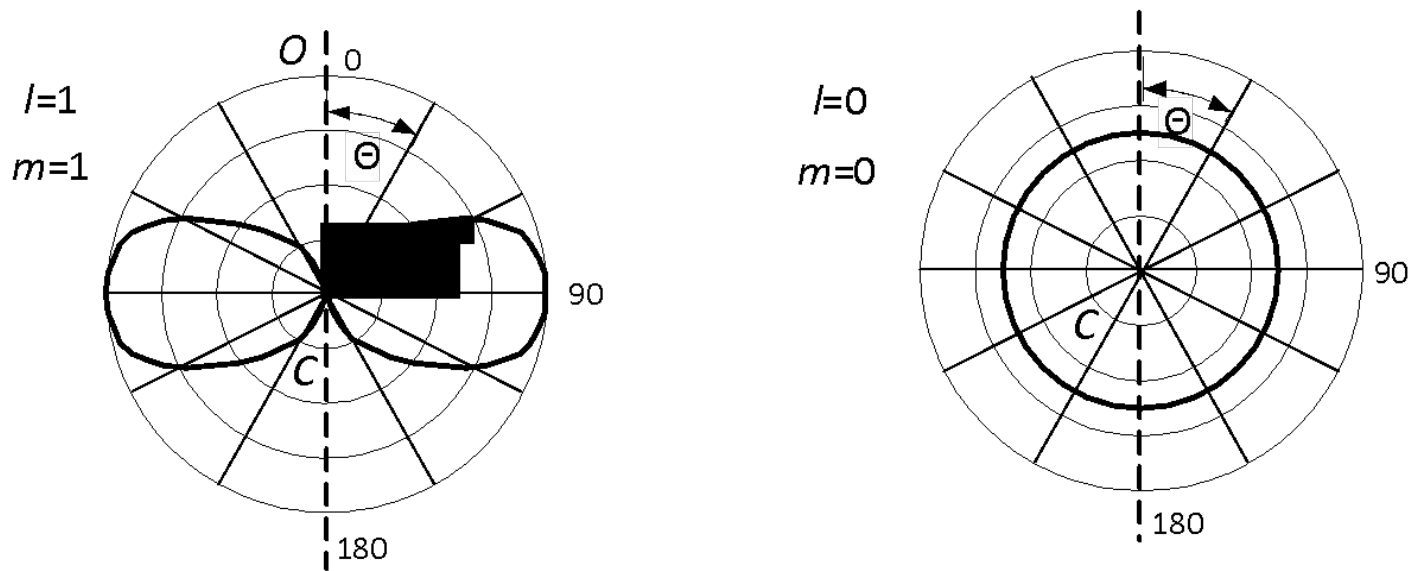


Рис. 14

Решением этого уравнения является гармоническая функция вида:

$$\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx),$$

где $k = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$.

Подставляя решение в граничные условия

$$\psi(0) = \psi(a) = 0, \text{ получим, что}$$

$$A = 0 \text{ и } \sin(ka) = 0 \quad (n=1,2,3\dots).$$

Из соотношений $k = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$ и $\sin(ka) = 0$

получаем: $k_n = \frac{n\pi}{a}$.

Схема дискретных энергетических уровней частицы, находящейся в потенциальной яме, изображена на рис. 1б.

В квантовой механике доказывається, що в атомі, знаходячись в стаціонарному стані, випромінювання частин електронного хмарки гасять одна одну внаслідок інтерференції, т.е. атом в цілому не випромінює. Крім того доводиться, що випромінювання можливо при умові $\psi_{n_1, l_1, m_1} - \psi_{n_2, l_2, m_2} = \psi_{n_3, l_3, m_3}$, а найбільша інтенсивність має місце при умові, що

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1$$

Графіки хвильових функцій показують, що електрон не знаходиться на якомусь певному відстані від ядра, відповідно не існують електронні орбіти; існує «розмите» електронне розподілення, а тому можна тільки вказати ймовірність того, що електрон знаходиться на певній відстані від ядра.

Слід відзначити, що максимуми ймовірності в станах **1s, 2p, 3d** знаходяться на таких відстанях, які відповідають відповідним радіусам борівських орбіт **r_1, r_2, r_3** .

3. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Квантовые числа определяют электронные состояния в атоме.

Главное квантовое число n определяет (в основном) энергетические уровни.

Орбитальное квантовое число l определяет момент импульса электрона, обусловленный его движением относительно ядра. Момент импульса электрона, как следует из решения уравнения Шредингера,

$$\hat{L}^2 \psi_{nlm} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{nlm}, \quad \hat{L}_z \psi_{nlm} = \hbar m \psi_{nlm}, \quad (7)$$

причем $l = 0, 1, \dots, (n-1)$.

С точки зрения модели Бора-Зоммерфельда, l определяет эксцентриситет эллиптической орбиты.

Момент импульса электрона, как и его уровни энергии, имеют в атоме дискретные значения, это следует из решения уравнения Шредингера.

Магнитное квантовое число m_l определяет проекции момента импульса на выделенное направление; например, в магнитном поле возможны только такие ориентации момента импульса \vec{L} , для которых его проекции на направление \vec{H} , равны целому числу m_l , т.е.

$$L_z = m_l \hbar, \quad (8)$$

где $m_l = -l, -(l-1), -(l-2), \dots, -1, 0, 1, 2, \dots, l$

(это также следует из уравнения Шредингера).

На рис. 5 показаны ориентации момента импульса \vec{L} и «разрешенные» проекции L_z ($l = 2, m_l = \pm 2, \pm 1, 0$).

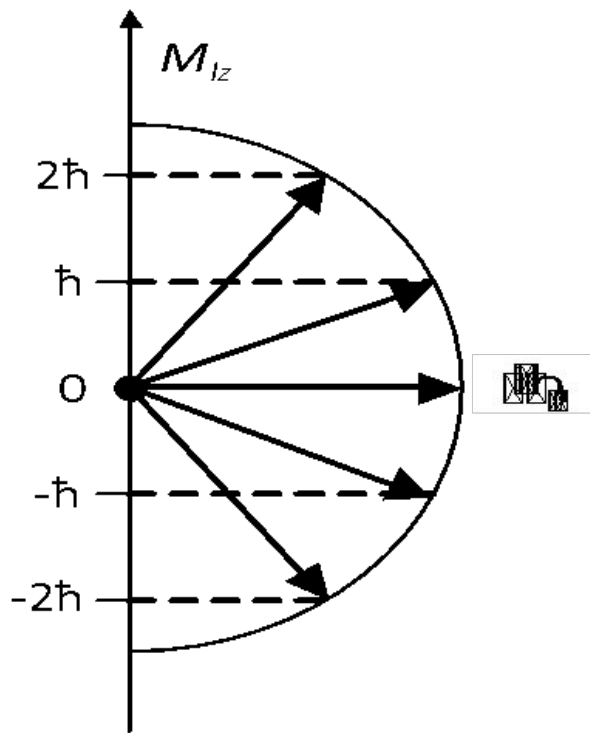


Рис.5

Дискретность проекций момента импульса на выделенное направление экспериментально подтверждается простым эффектом Зеемана.

В 1925 г. Гаудсмит и Уленбек пришли к выводу, что у электрона в атоме кроме **орбитального момента** имеется **собственный момент импульса** \hbar .

С точки зрения модели это может быть представлено как вращение электрона вокруг собственной оси. В рамках квантовой механики эта модель теряет смысл.

Собственный момент импульса электрона называется **спином**; **спин** является одной из характеристик электрона (наряду с такими характеристиками, как **масса** и **заряд**). Впервые наличие спина было обнаружено в опытах Эйнштейна, де Хааса и Барнета при определении отношения магнитного момента электрона μ_B к его механическому моменту \hbar (гиромагнитное отношение). Позднее были поставлены опыты Штерна и Герлаха по обнаружению спина электрона. Аномальный эффект Зеемана также объясняется наличием спина. Собственный момент импульса электрона определяется спиновым квантовым числом **s** :

$$\mu_B = \hbar \gamma + \mu_B, \quad (9)$$

для электрона s имеет одно значение, равное **$1/2$** .

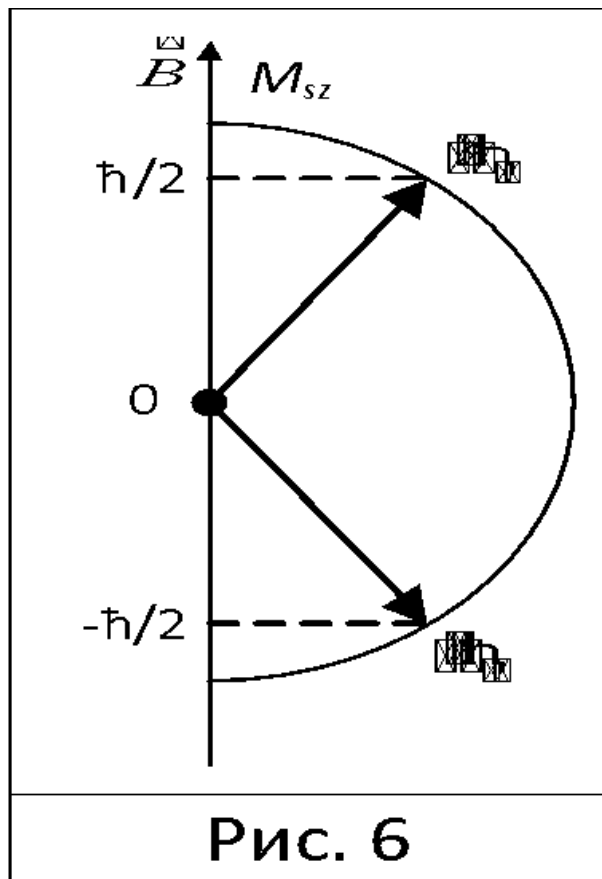


Рис. 6

Проекции
(собственного)
импульса
определяются
квантовым числом m_s :

спинового
момента
электрона
магнитным

$$\hat{M}_{sz} = \hbar m_s, \quad (10)$$

то есть проекции
спинового
момента
имеют
только два значения: $\pm \hbar/2$
(рис.6). Проекция $\hat{M}_{sz} = 0$ не
разрешена. Проекции как \hat{M}_{sz} ,

так и \hat{M}_{sz} могут отличаться только на величины,
кратные \hbar .

Полный момент импульса электрона состоит из
двух частей – орбитального и спиновых моментов;
его модуль определяется квантовым числом j :

$$\hat{M} = \sqrt{j(j+1)} \hbar. \quad (11)$$

Полный момент импульса электрона состоит из двух частей – **орбитального** и **спинового** моментов; его модуль определяется квантовым числом j :

$$M_j = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (11)$$

Квантовое число j принимает два значения $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$; при $l = 0$ j имеет одно значение $j = \frac{1}{2}$; при $l \neq 0$ $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$, что соответствует параллельной и антипараллельной ориентации орбитального и спинового моментов \vec{h}_l и \vec{h}_s .

Некоторые состояния атома водорода с учетом спина электрона (без учета спина ядра) приводятся в таблице 1.

Таблица 1

Квантовые числа		Обозначение состояния
n	l	
1	0	$1s_{1/2}$
2	0	$2s_{1/2}$
	1	$2p_{1/2}, 2p_{3/2}$
3	0	$3s_{1/2}$
	1	$3p_{1/2}, 3p_{3/2}$
	2	$3d_{3/2}, 3d_{5/2}$