ЛЕКЦИЯ 8

14 октября 2004г.

ПЛАН ЛЕКЦИИ

1. Качественная модель атома водорода в квантовой физике.
2. Одномерное уравнение Шредингера для водородоподобного атома. Квантование энергии.
3. Общее решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома. Квантовые числа.
4. Классификация стационарных состояний электрона в водородоподобном атоме.

Одним из самых впечатляющих успехов квантовой механики явилось объяснение всех деталей в спектрах простейших атомов, а также периодичностей, обнаруженных в таблице химических элементов.

Вспомним (лекция 3), что первую попытку построить квантовую теорию атома предпринял в 1913 году датский физик Нильс Бор.

Его теория базировалась на двух *постулатах* и позволяла объяснить эмпирические закономерности линейчатых спектров водородоподобных атомов.

В то же время теория Бора имела ряд внутренних противоречий, которые ограничивали ее применение.

Рассмотрим элементарную теорию атома водорода в квантовой физике.

КАЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ АТОМА ВОДОРОДА В КВАНТОВОЙ ФИЗИКЕ.

Будем анализировать следующую модель атома.

В центре атома находится неподвижный точечный заряд (ядро), создающий вокруг себя стационарное электростатическое поле.

В этом поле находится отрицательный точечный заряд (электрон).

Поле ядра представляет для электрона потенциальную яму.

В связи с этим энергетический спектр электрона в поле является *дискретным* (квантованным).

Наиболее устойчивым для электрона является состояние с минимумом энергии (основное стационарное состояние).

Электрон находится в основном стационарном состоянии до тех пор, пока в поле ядра не появится какое-то достаточно сильное возмущение, возникающее, например, в результате столкновения.

КАЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ АТОМА ВОДОРОДА

В результате возмущения электрон перескакивает на возбужденный уровень

Возбужденное состояние электрона тоже является стационарным, однако оно не так абсолютно устойчиво, как основное состояние.

Через некоторое время электрон вернется на основной уровень.

Его энергия уменьшается. Освобождающуюся порцию энергии забирает рождающийся при переходе фотон.

Фотон уносит с собой порцию (квант) энергии, равную разности между возбужденным и основным уровнями энергии.

Одномерное уравнение Шредингера для водородоподобного атома. Квантование энергии

Выберем систему координат, начало которой совмещено с центром атома.

В такой координатной системе поле, в котором движется электрон, является центрально-симметричным.

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром задается законом Кулона:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

Z·e – это заряд ядра.

Для атома водорода, ядро которого состоит из одного протона, ***Z****=1*, для *водородоподобных* атомов ***Z*** *> 1*.

Одномерное уравнение Шредингера для водородоподобного атома. Квантование энергии

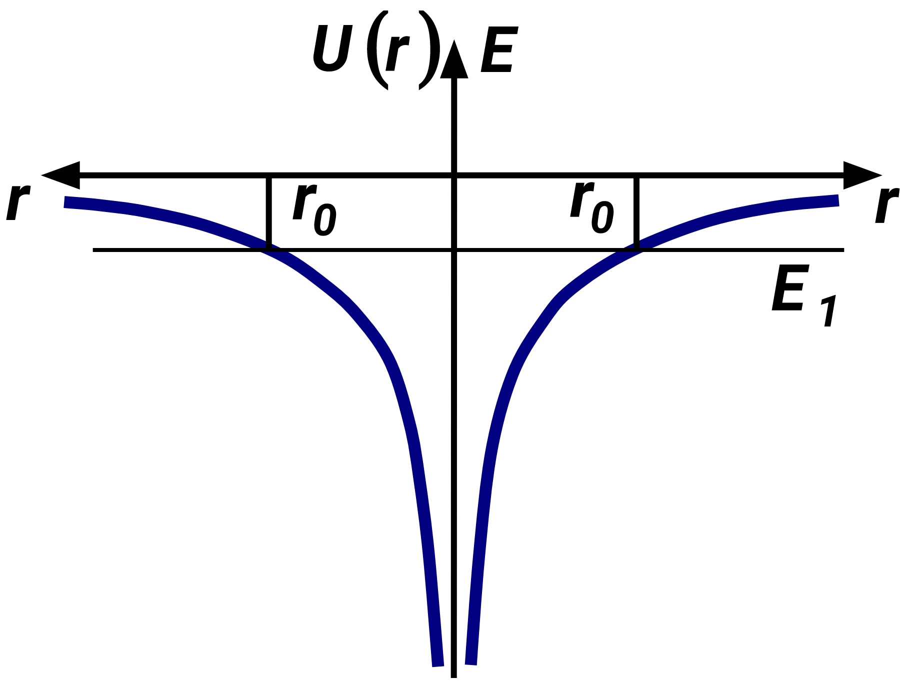
Водородоподобными называют атомы (ионы) с одним электроном и ядром, содержащим несколько протонов.

Примеры: ионы гелия He^{+}, лития Li^{++} и другие.

Потенциальная энергия взаимодействия зарядов – это *кулоновская энергия*, а потенциальная яма, в которой находится электрон – это *кулоновская потенциальная яма*.

Кулоновская потенциальная яма имеет форму гиперболы.

Одномерное уравнение Шредингера для водородоподобного атома. Квантование энергии



Особенности ямы:

1. Яма *бесконечно глубокая*. При $r \to 0$ функция

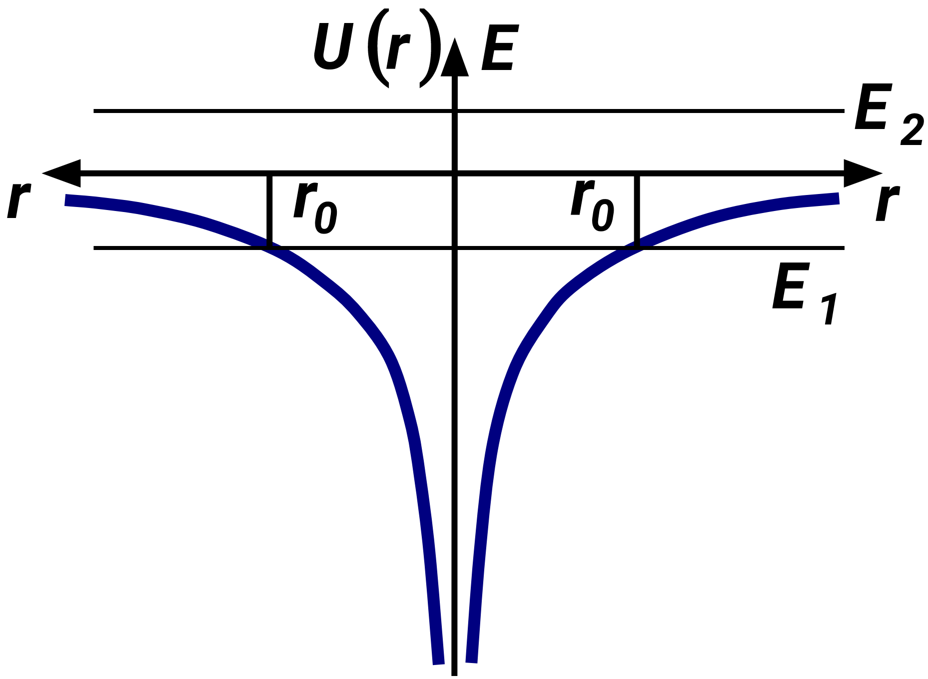
$$U(r) \to -\infty$$

2. Из классической механики следует, что электрон может быть заперт в такой яме только при отрицательных значениях энергии $E_1 < 0$.

Только в этом случае, как следует из рисунка, существуют *точки поворота* r_0 траектории электрона.

Отойти на расстояние большее r_0 от ядра электрон не может.

Одномерное уравнение Шредингера для водородоподобного атома. Квантование энергии



У свободного электрона энергия не может быть отрицательной, т.к. вся его энергия (например E_2) – только кинетическая.

Для того чтобы ядро смогло захватить электрон, и образовался атом, электрон должен попасть в поле ядра и потерять на каком-нибудь взаимодействии часть энергии, большую, чем E_2.

Одномерное уравнение Шредингера для водородоподобного атома. Квантование энергии

Рассмотрим водородоподобный атом с позиций квантовой механики.

В рамках квантовой механики задача состоит в нахождении стационарных волновых функций и энергетического спектра электрона в потенциальном поле атомного ядра.

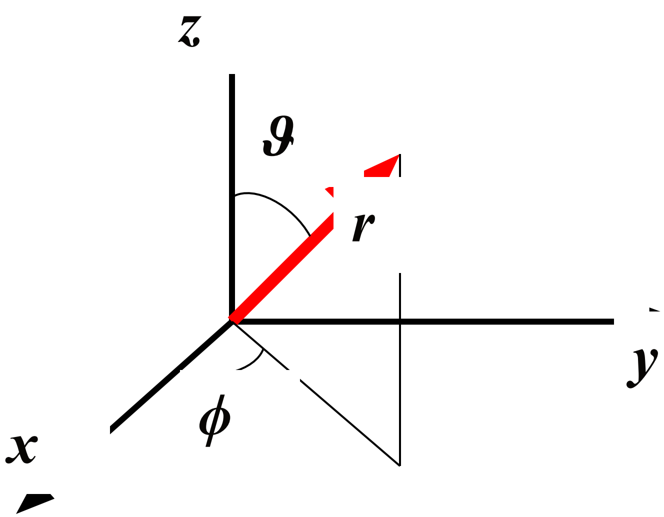
Для этого необходимо решить стационарное уравнение Шредингера:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = 0$$

Поскольку потенциальная энергия зависит только от ***r***, это уравнение лучше всего решать в сферической системе координат с центром на ядре.

Одномерное уравнение Шредингера для водородоподобного атома. Квантование энергии

Графически связь между декартовыми и сферическими координатами показана на рисунке.



С помощью формул преобразования оператор Лапласа в уравнении Шредингера можно записать в сферической системе координат.

Но, учитывая, что поле, в котором движется электрон, является сферически - симметричным, рассмотрим простой случай – одномерное уравнение Шредингера в сферических координатах.

Уравнение запишем в виде: $$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi)+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=0$$

Одномерное уравнение Шредингера для водородоподобного атома. Квантование энергии

Решения этого уравнения будут зависеть только от одной координаты – радиуса $\boldsymbol{r}$.

Рассмотрим только случай, который соответствует связанным (запертым) состояниям частицы в кулоновской яме.

Этот случай имеет место при отрицательной энергии частицы.

Если же энергия частицы положительна, то, как показано выше, это означает, что электрон свободен, т.е. оторван от ядра.

Эта задача рассмотрена ранее. У свободной частицы энергетический спектр непрерывен, а волновые функции соответствуют *делокализованным* состояниям.

Рассмотрим основные результаты решения уравнение Шредингера и их физический смысл.

Одномерное уравнение Шредингера для водородоподобного атома. Квантование энергии

Из теории дифференциальных уравнений: подобные записанному выше уравнения имеют решения, удовлетворяющие условиям однозначности, конечности и непрерывности волновой функции только при собственных значениях энергии вида

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{8h^2\varepsilon_0^2}\frac{1}{n^2}, \quad (\boldsymbol{n} = 1, 2, 3, \ldots),$$

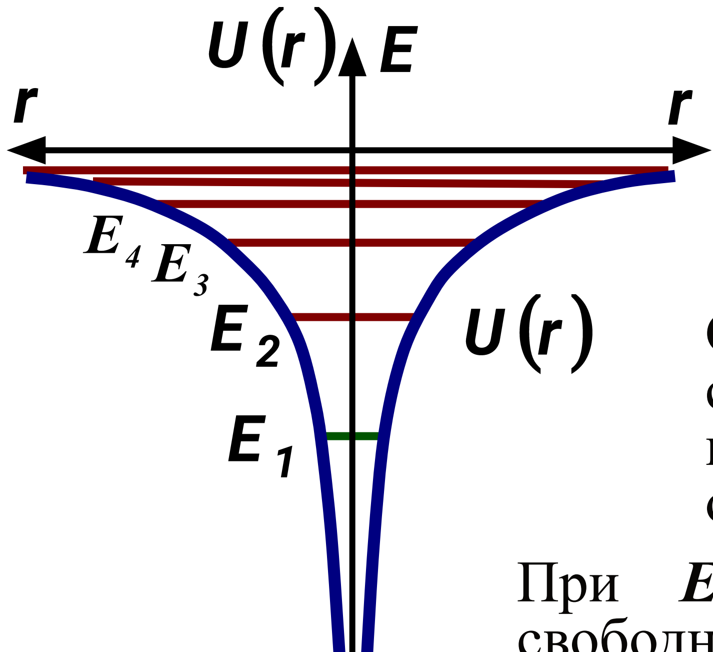
т.е. при дискретном наборе отрицательных значений энергии.

Квантовая механика приводит к таким же значениям энергии водородоподобного атома, что и теория Бора (см. лекцию 3).

Но: Бору для получения такого результата пришлось вводить специальные предположения (постулаты). В квантовой механике это получается естественно из решения уравнения Шредингера.

Одномерное уравнение Шредингера для водородоподобного атома. Квантование энергии

Итак, квантовомеханическое описание водородоподобного атома приводит к появлению дискретной последовательности энергетических уровней E_n, соответствующих целым положительным значениям главного квантового числа $n = 1,2,3,\ldots$



С ростом числа n уровни сгущаются, предельному значению $n = \infty$ соответствует энергия $E_\infty = 0$, отделяющая дискретный спектр от непрерывного.

Самый низкий уровень E_1, соответствующий минимальной возможной энергии - *основной*, все остальные $E_n > E_1$ – *возбужденные*.

При $E>0$ движение электрона является свободным. Атом ионизован.

Из выражения для E_n можно определить энергию ионизации E_i атома водорода: $E_i = -E_1 = -\dfrac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2} = 13.5$ эВ.

Общее решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома. Квантовые числа.

Общее решение уравнения Шредингера, зависящее от всех трех сферических координат $\boldsymbol{r}, \varphi, \vartheta$, может быть найдено методом разделения переменных.

В соответствии с этим методом волновая функция $\psi(\boldsymbol{r}, \varphi, \vartheta)$ представляется в виде произведения двух сомножителей, один из которых зависит только от $\boldsymbol{r}$, а другой – только от углов φ, ϑ.

При этом оказывается, что имеющие физический смысл решения уравнения Шредингера при ***E<0*** содержат уже не одно квантовое число ***n***, как это характерно для одномерных сферически – симметричных решений, а четыре квантовых числа ***n***, ***l***, ***m***, $\boldsymbol{m_s}$.

Определим смысл квантовых чисел.

Общее решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома. Квантовые числа.

Из квантовомеханических представлений: состояние электрона в атоме водорода полностью определяется значениями четырех физических величин:

- *энергии* $\boldsymbol{E}$,
- *орбитального момента импульса* $\boldsymbol{L}$,
- *проекции* $\boldsymbol{L_z}$ *орбитального момента импульса* на произвольно выбранное направление $\boldsymbol{z}$,
- *проекции* $\boldsymbol{L_{sz}}$ *спинового момента импульса* электрона на то же направление.

Энергия. Возможные значения энергии электрона $\boldsymbol{E_n}$ в атоме (энергетические уровни) определяются главным квантовым числом $\boldsymbol{n}$, принимающим целочисленные значения, начиная с единицы: $\boldsymbol{n} = 1, 2, 3, \ldots$

Общее решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома. Квантовые числа.

Орбитальный (механический) момент импульса $\boldsymbol{L}$. Всякая частица, совершающая движение по траектории, обладает *моментом импульса*.

Это вектор, который по определению равен $\vec{\boldsymbol{L}} = [\vec{\boldsymbol{r}}, \vec{\boldsymbol{p}}]$, где $\vec{\boldsymbol{r}}$ - радиус-вектор частицы, $\vec{\boldsymbol{p}}$ - ее импульс.

В квантовой механике вводятся четыре оператора, касающихся момента импульса: оператор *квадрата момента* и три оператора *проекций момента импульса* на координатные оси.

Оказывается, что одновременно могут иметь определенные значения лишь квадрат момента и одна из проекций момента импульса.

Это означает, что вектор момента импульса не имеет определенного направления и не может изображаться, как в классической механике, отрезком прямой.

Общее решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома. Квантовые числа.

Из решения уравнения Шредингера вытекает, что механический орбитальный момент импульса электрона *квантуется*, т.е. не может быть произвольным, а принимает только определенные дискретные значения. Эти значения определяются формулой

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

где l – *орбитальное квантовое число*, которое при заданном n принимает значения $l = 0, 1, \ldots, (n - 1)$.

Таким образом, квантовое число l определяет момент импульса электрона в атоме.

Общее решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома. Квантовые числа.

<u>*Проекция* L_z *орбитального момента импульса* на координатную ось</u> также величина дискретная и кратная $\hbar$:

$$L_z = m\hbar$$

m – так называемое *магнитное квантовое число*, которое при заданном ***l*** может принимать значения ***m = 0, ±1, ±2,…, ±l***.

Видно, что магнитное квантовое число может принимать (***2l+1***) значение, следовательно, столько же значений может принимать проекция L_z орбитального момента импульса на ось координат.

<u>Проекция L_{sz} *спинового момента импульса*</u> электрона на направление ***z***. Спиновый момент или *спин* – это параметр частицы, не зависящий от ее состояния.

Иначе, это собственный механический момент импульса электрона, не связанный с его орбитальным движением.

Общее решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома. Квантовые числа.

Возможные значения *проекции спинового момента импульса* электрона также квантованы и определяются *спиновым квантовым числом* m_s (спиновое квантовое число часто тоже называют *спином*):

$$L_{zs} = m_s \hbar, \qquad m_s = \pm\frac{1}{2}$$

Значения квантовых чисел n, l, m, m_s полностью определяют квантовомеханическое состояние связанного электрона в атоме водорода.

Квантовые числа n, l, m появляются при решении нерелятивистского уравнения Шредингера, а спиновое квантовое число m_s появляется лишь при решении уравнения Дирака, (релятивистское обобщение нерелятивистского уравнения Шредингера).

В дальнейшем основное внимание мы уделим лишь первым трем квантовым числам.

Классификация стационарных состояний электрона в водородоподобном атоме.

Энергия электрона E_n в атоме зависит только от главного квантового числа n, поэтому одному энергетическому уровню с заданным значением n соответствует несколько различных электронных состояний, отличающихся значениями l, m.

Энергетический уровень, которому соответствует только одно квантовое состояние, называется *невырожденным*, а если уровню соответствует несколько квантовых состояний, то он называется *вырожденным*.

Число различных состояний $g \geq 2$, соответствующих определенному энергетическому уровню, называется *кратностью вырождения* этого уровня.

Вычислим кратность вырождения энергетического уровня E_n с заданным значением n.

Классификация стационарных состояний электрона в водородоподобном атоме.

Орбитальное квантовое число l может изменяться от 0 до $(n-1)$.

При этом каждому значению l соответствует $2l+1$ различных значений m.

Тогда общее число различных состояний при заданном значении n можно определить суммированием по возможным значениям l:

$$g = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$$

Если учесть еще одно квантовое число - *спин* частицы, то кратность вырождения уровня с заданным n увеличится в два раза (*спиновое квантовое число* m_s принимает два значения):

$$g = 2\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2n^2$$

Классификация стационарных состояний электрона в водородоподобном атоме.

Дополнительные квантовые числа получаются из решения уравнений Шредингера с учетом ограничительных условий, налагаемых на волновую функцию.

Исходя из физического смысла квантовых чисел, можно дополнить качественную квантовую модель атома водорода.

Из квантовой механики: каждому энергетическому состоянию электрона в атоме соответствует своя волновая функция, квадрат модуля которой определяет вероятность обнаружения электрона в единице объема.

Вероятность обнаружения электрона в различных частях атома различна.

Электрон при своем движении как бы размазан по всему объему, образуя электронное облако, плотность которого характеризует вероятность обнаружения электрона в единице объема.

Квантовые числа $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{l}$ определяют *размер и форму* электронного облака, а квантовое число $\boldsymbol{m}$ характеризует *ориентацию* электронного облака в пространстве.

Классификация стационарных состояний электрона в водородоподобном атоме.

Энергетическому уровню может соответствовать несколько квантовых состояний.

Эти состояния необходимо каким-то образом обозначать.

В атомной физике используется система условных обозначений состояний электрона, заимствованная из спектроскопии.

Состояния с различными значениями азимутального квантового числа ***l*** различаются значениями момента импульса.

Электрон, находящийся в состоянии с ***l = 0,*** называется ***s*** – электроном, а его состояние - ***s*** – состоянием, с ***l = 1*** называется ***p*** – электроном, с ***l = 2*** - ***d*** – электроном.

Далее идут ***f***, ***g***, ***h*** – состояния и т.д. по алфавиту.

Значение главного квантового числа указывается перед условным обозначением квантового числа ***l***.

Пример: электрон в состоянии с ***n=3*** и ***l=1*** обозначается символом 3 ***p***.