Следствие: $\Psi|_{\pm\infty}=0$.

4. Условия непрерывности:

Ψ – непрерывна

$\exists \hat{a}: \quad \hat{a}\Psi = a\Psi$, a – наблюдаемые;

$$\langle a \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{a} \Psi d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi d\tau}$$ – среднее значение наблюдаемой

Например, $\langle p_i \rangle = \int \Psi^* (-i\hbar) \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial q_i} d\tau = -i\hbar \int \Psi^* \frac{\partial}{\partial q_i} \Psi d\tau$

(Ψ – нормирована)

$\frac{\partial \Psi}{\partial q_i}$ – непрерывна

$$\hat{T}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} = \frac{-\hbar^2}{2m_i}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2}$$

$$\langle T_i \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\int \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial q_i^2} d\tau$$

Уравнение Шредингера

$\hat{x} = x \qquad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

$\hat{y} = y \qquad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$

$\hat{z} = z \qquad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$

$\hat{r} = \vec{e}_x \hat{x} + \vec{e}_y \hat{y} + \vec{e}_z \hat{z}$ (оператор радиус-вектора)

$\hat{p} = \vec{e}_x \hat{p}_x + \vec{e}_y \hat{p}_y + \vec{e}_z \hat{p}_z = -i\hbar \vec{\nabla}$,

$\vec{\nabla} = \left\{ \frac{\partial}{\partial x}; \frac{\partial}{\partial y}; \frac{\partial}{\partial z} \right\}$

$\hat{M} = -i\hbar \hat{r} \times \vec{\nabla} \quad (\hat{r} = \vec{r})$

$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\Delta$, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

(Δ – оператор Лапласа).

$\hat{V} = V(r,t)$ – потенциальная энергия.

Консервативная система: $\frac{\partial V}{\partial t} \equiv 0$.

Оператор Гамильтона:
$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ — эрмитов оператор.

Э. Шредингер (1887–1961) НП 1933.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + \hat{V}\Psi$$ — основной з-н нерелятивистской квантовой системы, уравнение Шредингера (1928).

Ψ подчинена принципу причинности.

· Любая линейная комбинация частных решений уравнения Шредингера есть решение (принцип суперпозиции).

Рассмотрим частицу:

$V(x;y;z)$; $\Psi(x;y;z;t) = \psi(x;y;z)\cdot f(t)$;

$$i\hbar\psi\frac{df}{dt} = f\cdot\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{V}\right)\psi$$

$$\underbrace{\frac{i\hbar}{f}\frac{df}{dt}}_{\sim t} = \underbrace{\frac{1}{\psi}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{V}\right)\psi}_{\sim q_i} = Const \equiv E;$$

$\frac{E}{\hbar} \equiv \omega$;

$$\frac{i\hbar}{f}\cdot\frac{df}{dt} = E$$

$\Downarrow$

$\frac{df}{dt} = -i\omega t$, $f = Ce^{-i\omega t}$

$$\frac{1}{\psi}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{V}\right)\psi = E$$

$$\boxed{\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\underbrace{\left[E - \hat{V}\right]}_{\sim \text{"}E\text{"}}\Psi = 0}$$

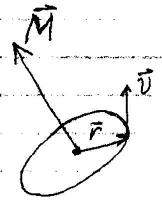
стационарное уравнение.

В квантовой механике строго доказано, что E (константа) есть полная энергия системы.
Из стационарного состояния следует постулат Бора (стационарное состояние).

Итак, $\Psi(x,y,z,t) = \psi(x;y,z)\cdot e^{-i\omega t}$;

$W \sim |\Psi|^2 = |\psi|^2$ — плотность вероятности стационарна.

Второй постулат Бора



$$\hat{M} = -i\hbar\,\hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\,\hat{r}\times\vec{\nabla};$$

$$\vec{r}\times\vec{\nabla} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ r_x & r_y & r_z \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \end{vmatrix} =$$

$$= \left\{ \frac{\partial r_y}{\partial z} - \frac{\partial r_z}{\partial y};\ \frac{\partial r_z}{\partial x} - \frac{\partial r_x}{\partial z};\ \frac{\partial r_y}{\partial x} - \frac{\partial r_x}{\partial y} \right\};$$

$$\left[\begin{array}{l} M_x = -i\hbar\left(\dfrac{\partial r_y}{\partial z} - \dfrac{\partial r_z}{\partial y}\right);\quad \hat{M}_x = \cancel{\ } \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ M_y = \\ M_z = \end{array}\right.$$

В сферических координатах:

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

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = \frac{\partial x}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial z} =$$

$$= -r\sin^2\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial x} + r\sin\varphi\cos\theta\frac{\partial}{\partial y} + 0\cdot\frac{\partial}{\partial z} =$$

$$= -y\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial y} \Rightarrow M_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi}=m_z\Phi; \quad \Phi(\varphi)=e^{\frac{im_z\varphi}{\hbar}}=\cos\frac{m_z}{\hbar}\varphi+i\sin\frac{m_z}{\hbar}\varphi;$$

Потребуем не однозначности решения:

$$\Phi(\varphi+2\pi)=\cos\left(\frac{m_z}{\hbar}+2\pi\frac{m_z}{\hbar}\right)\varphi+i\sin\left(\frac{m_z}{\hbar}+2\pi\frac{m_z}{\hbar}\right)\varphi;$$

$$+2\pi k, \ k=\frac{m_z}{\hbar}=n;$$

$$\boxed{m_z=n\hbar}$$ — второй постулат Планка.

<u>Следствие</u>. Точное решение ~~стацио~~ стационарного уравнения возможно только если операторы искомых наблюдаемых коммутируют:

1. $[\hat\alpha\hat\beta]=0; \quad \hat\alpha\Psi=a\Psi; \quad \hat\beta\Psi=b\Psi;$ | собств. значения.

$$\hat\alpha\hat\beta\Psi=ab\Psi,$$
$$\hat\beta\hat\alpha\Psi=ba\Psi;$$
$$\hat\beta\hat\alpha-\hat\alpha\hat\beta=[\hat\alpha\hat\beta]=0$$

2. Если $\hat\alpha,\hat\beta$ коммутируют, то есть такая система ф-ций $\{\Psi_i\}$, что: $\hat\alpha\Psi_i=a\Psi_i$, $\hat\beta\Psi_i=b\Psi_i$:

$$\hat\beta\hat\alpha\Psi_i=\hat\beta a\Psi_i$$
$$\hat\alpha\underbrace{\hat\beta\Psi_i}_{\varphi_i}=a\hat\beta\Psi_i$$

$\hat\alpha\varphi_i=a\varphi_i$ — a — собств. значение, φ_i — собств. ф-ция.

Оператор координаты и энергии не коммутируют, поэтому нельзя одновременно точно определить энергию и положение частицы.

$[\hat{H}, \hat{x}]$

$[\hat{P}_x, \hat{x}]$

$[\frac{\hat{p}_x^2}{2m}, U(x)]$

3. Решения Ψ_i уравнения Шредингера либо действительны, либо попарно комплексно сопряжены:

$$\hat{A}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{A}^*\psi^* = \underline{\hat{A}\psi^*} = E^*\psi^* = \underline{E\psi^*} \quad \text{(то же собственное значение)}$$

т.е. либо $\Psi = \Psi^*$, либо имеет место вырождение. В случае вырождения решение можно заменить ЛК вида: $\bar{\Psi} = \lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2$. Можно так составить ЛК, что $\Psi_1 \in \mathbb{R}$, $\Psi_2 = i\psi$, $\psi \in \mathbb{R}$.

Итак, собственные ф-ции гамильтониана действительны.

06.03.2004
§4

Спин электрона.

Понятие <u>спина</u> введено в 1925 г. для объяснения спектров многоэлектронных атомов. Это как бы вращение электрона вокруг своей оси (Гаудсмит & Уленбек).

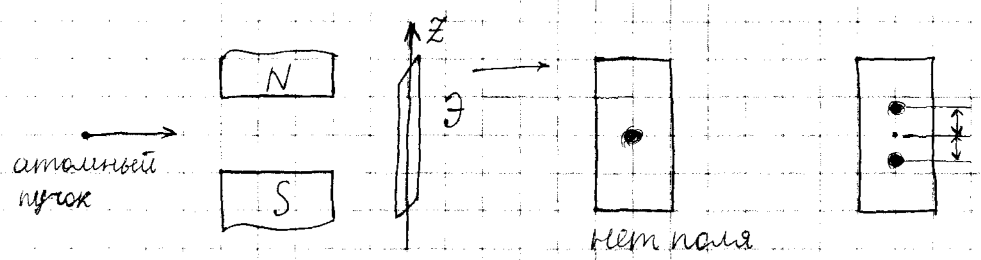
Вольфганг Паули (1900 ~ 1958 г.г.), НП 1945.

Противник идеи вращающихся электронов (лишь поначалу).

<u>Спин</u> → эффект Зеемана
→ тонкое расщепление линий
→ Штерн, Герлах (опыт)

Отто Штерн (1888–1969 гг), НП 1943 — за измерение магнитного момента протона.

Опыт Штерна и Герлаха



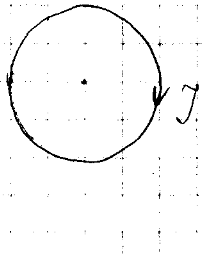
$$F_z = \mu_z \cdot \frac{d|\vec{H}|}{dz},$$

$\frac{d|\vec{H}|}{dz} \neq 0$ (магн поле неоднородно)

$$\vec{E} = \frac{q}{r^2} - \frac{-q}{(r+d)^2} \simeq \frac{2qd}{r^3} = \frac{2P_d}{r^3},$$

P_d — электрический дипольный момент.

Закон Био-Савара-Лапласа:



$$H = \frac{2JS}{cr^3} = \frac{2(\mu_d)_z}{r^3},$$

μ_d — магнитный дипольный момент:

$$\mu_d = \frac{JS}{c}$$

Момент импульса (механический):

$M_z = \cancel{mq}\, m_q r v$; $\vec{r} \times \vec{v} = |\vec{r}| \cdot |\vec{v}| \vec{e}_z \sin\theta$;

$$\frac{\mu_d}{M_z} = \frac{I\pi R^2}{c} \cdot \frac{1}{m_q r v} = \frac{1}{c} \cdot \frac{qv}{2\pi r} \cdot \pi r^2 \cdot \frac{1}{m_q r v} =$$

$$= \frac{q}{2m_q c} = \frac{Ne}{2m_e N c};$$

$$\boxed{\gamma_e = \frac{e}{2m_e c}}$$ — гиромагнитное соотношение (для e)

$\mu_d = \gamma_e M$; $M_z = \sqrt{l(l+1)}$ — $(2l+1)$ значений, $(-l..0..l)$,

$\mu_z = \gamma_e M_z$

хотя число пучков в опыте четно (2)!

Введем оператор ~~магнитного~~ спинового момента:

$\hat{\mu}_s = \gamma_e \hat{S}$.

Постулаты для спина:

1. Алгебра операторов спинового момента точно такая же, как и операторов орбитального момента:

$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$;

правила коммутации:

$\hat{S}_x\hat{S}_y - \hat{S}_y\hat{S}_x = +i\hbar\hat{S}_z$

$\hat{S}_y\hat{S}_z - \hat{S}_z\hat{S}_y = +i\hbar\hat{S}_x$

$\hat{S}_z\hat{S}_x - \hat{S}_x\hat{S}_z = +i\hbar\hat{S}_y$

$[\hat{S}_z \hat{S}^2] = 0$

построение $\hat{S}_x$ ... :

$$\hat{S}_{xe}^{(полн)} = \sum_{j=1}^{N} \hat{S}_{x_j}$$
$$\hat{S}_{ye}^{(полн)} = \sum_{j=1}^{N} \hat{S}_{y_j}$$
$$\hat{S}_{ze}^{(полн)} = \sum_{j=1}^{N} \hat{S}_{z_j}$$

Аналогия:

$\hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$, ..., $\hat{M}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta,\varphi}$

Квантование проекции магн. момента:

$\cancel{\hat{M}^2 = \hbar}$ $m_z = \hbar m_l$, m_l — магнитное квантовое число;

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

Квантование спинового момента:

$S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$

$S_z = \hbar m_s$;

$2s+1 = 2 \Rightarrow s = 1/2$ (в опыте Штерна-Герлаха)

$m_s = \pm 1/2$ (проекция спина на ось Oz).

2. Для одного электрона операторы $\hat{S}^2$ и $\hat{S}_z$ имеют общую систему, состоящую из двух функций (α, β) (см. выше):

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha$$
$$\hat{S}_z \beta = \frac{1}{2}\hbar\beta$$
$$\hat{S}^2 \alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha$$
$$\hat{S}^2 \beta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta$$

Поскольку нет классической аналогии у оператора $\hat{S}$, то нельзя получить аналитическое выражение для ф-ций α, β.

$$S_z = |S| \cos\theta \ ; \quad \cos\theta = \frac{\pm \hbar/2}{\sqrt{1/2(1/2+1)}} = \pm \frac{\sqrt{3}}{3} \hbar \ ;$$

$\theta_1 = 54{,}9^\circ$, $\theta_2 = 125{,}1^\circ$, формальный угол.

$|\alpha(\theta)|^2$, $|\beta(\theta)|^2$ — плотность вероятности найти данную ориентацию спина:

$\theta = 54{,}9^\circ \Rightarrow |\alpha(\theta)|^2 = 1$

$\theta = 125{,}1^\circ \Rightarrow |\beta(\theta)|^2 = 1$

α, β — полный набор

$\alpha = \ldots \Rightarrow |\alpha(\theta)|^2 = |\beta(\theta)|^2 = 0.$

3. Электрон со спином имеет магнитный момент:

$|\mu_s| = \underline{2} \beta_m \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}$, β_m — магнетон Бора:

$$\beta_m = \hbar \gamma_e = \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

$\vec{\mu}_l = \frac{e}{2m_e c} \vec{M} = \frac{e}{2m_e c} (\vec{r} \times \vec{p})$ — магнитный орбитальный момент электрона (диполь);

$$|\mu_l| = \frac{e}{2m_e c} \hbar \sqrt{l(l+1)} = \beta_m \sqrt{l(l+1)}$$

$\vec{\mu}_s = -g_s \gamma_e \vec{S}$, g_s — формальная константа, $=2$

Связь магнитного и механического моментов:

$$\vec{\mu}_l = -g_e \gamma_e \vec{M},$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{\vec{\mu}}_l = \frac{e}{2m_e c} \hat{\vec{M}} = \frac{1}{\hbar} \beta_m \hat{\vec{M}};$$

$$\hat{\vec{\mu}}_s = \underline{2} \frac{1}{\hbar} \beta_m \hat{\vec{S}}$$

$$(\vec{\mu}_s)_z = \frac{2}{\hbar} \beta_m \hat{S}_z$$

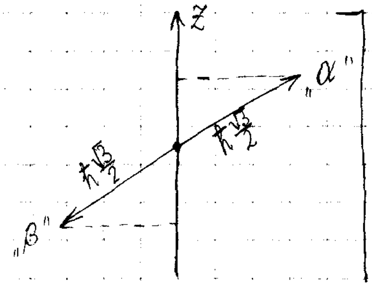
$\sigma = \{\alpha \ \text{or} \ \beta\}$:

$$\hat{S}_z|\sigma\rangle = m_s\hbar|\sigma\rangle$$

$$(\hat{\mu}_s)_z|\sigma\rangle = \frac{2}{\hbar}\beta_m m_s \hbar|\sigma\rangle$$

$$\underline{(\hat{\mu}_s)_z \ \pm\beta_m}$$

Рассмотрим двухэлектронную систему.



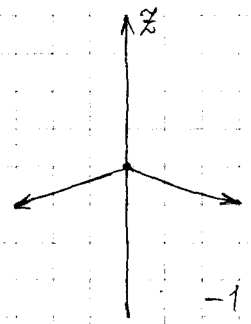
$S=0$;

$S_z=0$.

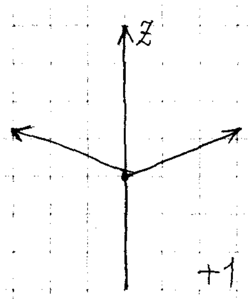
синглет

$S=1$

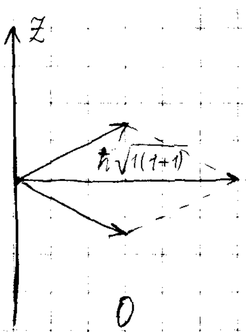
$S_z=-1,0,+1 \quad (-S..S)$



-1



$+1$



0

триплет.

$|\frac{1}{2};\frac{1}{2}\rangle \equiv |\alpha\rangle$ - спиновая ф-ция

$|\frac{1}{2};-\frac{1}{2}\rangle \equiv |\beta\rangle$ функция

$S \quad S_z$

$$\hat{S}_x|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\hbar|\beta\rangle$$
$$\hat{S}_x|\beta\rangle = \frac{1}{2}\hbar|\alpha\rangle$$
$$\hat{S}_y|\alpha\rangle = \frac{i}{2}\hbar|\beta\rangle$$
$$\hat{S}_y|\beta\rangle = -\frac{i}{2}\hbar|\alpha\rangle$$ (из правил коммутации)

Чаще используют ЛК операторов:

$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$ - оператор повышения

$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$ - оператор понижения:

$\hat{S}_+|\alpha\rangle = 0 \qquad \hat{S}_-|\alpha\rangle = \hbar\beta$

$\hat{S}_+|\beta\rangle = \hbar|\alpha\rangle \qquad \hat{S}_-|\beta\rangle = 0$

Представления оператора $\hat{S}^2$:

$\boxed{11}$ $\hat{S}^2 = \hat{S}_+\hat{S}_- - \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_z^2$

$\hat{S}^2 = \hat{S}_-\hat{S}_+ + \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_z^2$ - подтвердить,

введя базис, и найдя матричные представления операторов.

Показать, что если $\hat{\alpha},\hat{\beta}$ - эрмитовы, то

$\hat{\alpha}+i\hat{\beta}$

$\hat{\alpha}-i\hat{\beta}$ - не эрмитовы.

Введем ф-цию состояния с учетом спина электронов:

$$\Psi = \left(\Psi_1(x;y;z);\ \Psi_2(x;y;z)\right)^T =$$

$$= \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \Psi_1 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \Psi_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\Psi_2 = \Psi_2(x;y;z;m_s);$$

$$\Psi(x;y;z;\tfrac{1}{2}) = \Psi_1$$

$$\Psi(x;y;z;-\tfrac{1}{2}) = \Psi_2$$

Данная матрица-столбец есть решение уравнения поля Дирака для частицы со спином $1/2$:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \quad \text{(релятивистское уравнение)}$$

причем Дирак постулировал, что решение уравнения должно быть лоренц-инвариантным и чтобы уравнение содержало только производные 1-го порядка по q_i и по t, и чтобы оно было линейным, и чтобы $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4 \Rightarrow \hat{H}^2 = c^2\hat{p}^2 + m^2c^4$ (релятивистский гамильтониан). Решение уравнения Дирака описывает не только электрон, но и позитрон. Т. о., матрица решения четырехрядна.

Принцип Паули

Электрон имеет 4 степени свободы: $(x;y;z;\theta)$:

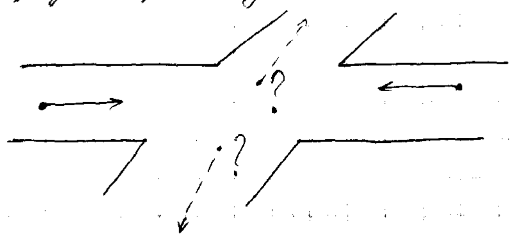
$$\int \alpha^*(\theta)\alpha(\theta)\,d\theta = \int \beta^*(\theta)\beta(\theta)\,d\theta = 1 \quad \text{(нормировка)}$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$\vec{x} = \{\vec{r}, \theta\}$ – обобщенная координата.

Тогда: $\Psi = \Psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_n)$.

Принцип тождественности частиц: все электроны в системе неразличимы. Этот факт связан с отсутствием понятия траектории в микромире. Геометрический образ неопределенности – трубопровод



частицы неразличимы.

Вывод: Если переставить местами две тождественные частицы, то состояние системы не изменится.

$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ – инвариантен относительно перестановок тождественных частиц и не зависит от спина.

Оператор перестановки $i \leftrightarrow j$ (эрмитов):

$\hat{P}_{ij}$ – коммутирует с $\hat{H}$; ф-ции состояния есть собственные для $\hat{P}_{ij}$:

$$\hat{P}_{kj}\Psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_n) = p_{kj}\,\Psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_n), \quad k, j = \overline{1,n}.$$

(Два коммутирующих оператора имеют общую систему собственных ф-ций):

$$\Psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_n) = p_{ki}\,\Psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_n)$$

$$|\Psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_n)|^2 = p_{ki}^2\,|\Psi(\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_j \ldots \vec{x}_k \ldots \vec{x}_n|$$

одно и то же физическое состояние

Вывод: $p_{kj} = \pm 1$.

Гипотеза Паули:

— фермионы описываются антисимметричными Ψ: $p_{kj} = -1$;

— бозоны описываются симметричными Ψ: $p_{kj} = +1$.

Для e^-: $\boxed{\Psi(\vec{x}_1 .. \vec{x}_j .. \vec{x}_k .. \vec{x}_n) = -\Psi(\vec{x}_1 .. \vec{x}_k .. \vec{x}_j .. \vec{x}_n)}$

Принцип Паули ниоткуда не следует, но в земных условиях нарушения принципа не было зафиксировано экспериментально.

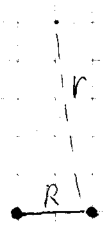
Применим принцип Паули к частным случаям систем.

He в триплетном состоянии:

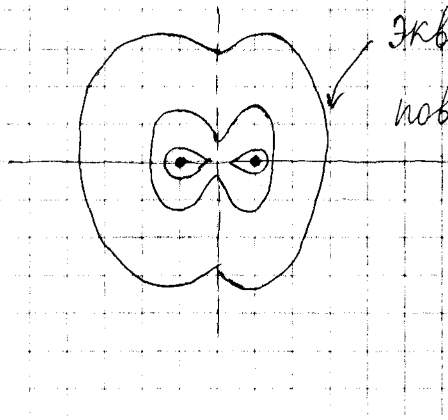
$^3\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = -{}^3\Psi(r_2, r_1, r_{12}) \quad (r_{21} = r_{12})$.

На поверхности $r_1 = r_2$ (сфера) $\Psi = 0$.

H_2 (триплет):



$r \gg R \Rightarrow 2p \simeq He$;



Эквипотенциальные поверхности

Атомная система единиц

CGS – сантиметр-грамм-секунда

МКС – метр-килограмм-секунда

МТС – метр-тонна-секунда

Система единиц Планка (естественная система): $h = c = G = k = 1$; ℓ

Релятивистская система: $c = m_e = \hbar = 1$

ВСИ:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2}; \quad C = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$$ (скорость света)

$$dB = \frac{\mu_0 \mu I S \sin\alpha}{4\pi r^2} dl$$

Система единиц Хартри:

	CGS	a.u.
масса	$m_e = 9{,}11 \cdot 10^{-28}$ г	$m_e = 1$, $m_p = 1836$
длина	$a_0 = 0{,}529 \cdot 10^{-8}$ г	$a_0 = 1$
скорость	$v_e = 2{,}2 \cdot 10^8 \frac{см}{сек}$	$v_e = 1$, $c = 137$
действие	$\hbar = 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек	$\hbar = 1$
энергия	$\frac{e^2}{a_0} = 4{,}4 \cdot 10^{-11}$ эрг	$ПИ(H) = \frac{1}{2}$ а.е.
заряд	$e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ эл.ст.ед.	$e = -1$

Полезные соотношения:

1 а.е. длины $= 0{,}529 Å = 0{,}529 \cdot 10^{-8}$ см

1 а.е. энергии $= 27{,}2$ эВ $= 627{,}5 \frac{ккал}{моль}$

1 эВ $= 23 \frac{ккал}{моль}$;

$Q_{SI} \xrightarrow{\times k} Q_{AU}$; AU

длина: $k = 5{,}29 \cdot 10^{-11}$ /м/ (a_0)

масса: $k = 9{,}11 \cdot 10^{-31}$ /кг/ (m_e)

заряд: $k = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ /Кл/ (e)

энергия: $k = 4{,}40 \cdot 10^{-18}$ /Дж/ ($\mathcal{E}$)

угловой

момент: $k = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ /Дж·с/ ($\hbar$)

Атом водорода и ему подобные ионы

Интегралы движения: T_x, T_y, T_z, M, M_z.

Схема решения уравнения Шредингера в аналитическом виде.

Дано: $\hat{H}\Psi = E\Psi$ (стационарный случай):

запишем гамильтониан в сферических координатах:

$$\hat{H}\Psi(r,\theta,\varphi) = E\Psi(r,\theta,\varphi)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_r + \frac{1}{2r^2}\hat{M}^2 + V(r);$$

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right);$$

$$\hat{M}^2 \underset{\cdot(-\hbar^2)}{=} \Delta_{\theta\varphi} = -\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\underbrace{\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}}_{-\hat{M}_z^2}\right] =$$

$$= -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{\hat{M}_z^2}{\sin^2\theta};$$

Видно, что $\hat{M}_z^2$ и $\hat{M}^2$ коммутируют; $[\hat{M}^2, \hat{H}] = 0$;

задача сводится к решению 3 уравнений:

$$\begin{cases} 1.\ \hat{H}\Psi = E\Psi \\ 2.\ \hat{M}^2\Psi = m^2\Psi \\ 3.\ \hat{M}_z\Psi = m_z\Psi \end{cases}$$

$$m_z = m\hbar \quad (m = 0, \pm 1, \pm\infty)$$

$$\hat{M}_z: \quad \varphi_m(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

$\Psi = R(r)\,F(\theta)\,\varphi(\varphi)$ (переменные разделены в силу свойств операторов);

введем обозначения: $Y_{lm}(\theta, \varphi) = E_l(\theta)\,\varphi_m(\varphi)$

$$\hat{M}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = m^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$-\Delta_{\theta,\varphi} Y_{lm}(\theta,\varphi) = M^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)$$ (уравнение Лапласа в сферических координатах)

Утв.: (из математики): уравнение имеет „хорошее" решение только если $M^2 = l(l+1)$.

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$$

$$\langle M^2\rangle = \langle M_x^2\rangle + \langle M_y^2\rangle + \langle M_z^2\rangle$$

В силу сферической симметрии:

$$\langle M_x^2\rangle = \langle M_y^2\rangle = \langle M_z^2\rangle, \quad \langle M^2\rangle = 3\langle M_z^2\rangle$$

$$M_z \le |\vec{M}| \equiv l$$

M_z — равновероятны: $l\hbar, (l-1)\hbar \ldots 0 \ldots -(l-1)\hbar, -l\hbar$;

$$M_z^2 = \hbar^2 \frac{l^2 + (l-1)^2 + \ldots + 0 + \ldots + (l-1)^2 + l^2}{2l+1} = 2\hbar^2 \frac{0 + \ldots + l^2}{2l+1} =$$

$$= 2\hbar \frac{1}{\cancel{2l+1}} \cdot \frac{l(l+1)\cancel{(2l+1)}}{6};$$

$$\boxed{\langle M^2\rangle = \hbar^2 (l+1)\, l}$$

Собственные ф-ции M^2 — сферические гармоники:

$$Y_{l,m} = N_{l|m|}\, \underbrace{P_l^{|m|}(\cos\theta)}_{\text{полином по } \cos\theta}\, e^{im\varphi}$$ (полином Лежандра)

где нормировочный коэффициент $N_{l|m|} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \cdot \frac{2l+1}{4\pi}}$

$l \geq |m|$; $m: -l..l \Leftarrow$ условие существования факториала;

Нормировка: $$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |Y_{lm}|^2 \underbrace{\sin\theta}_{\text{якобиан}} d\theta d\varphi = 1$$

Ортогональность: $$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{l_1 l_2}\delta_{m_1 m_2}$$

l — азимутальное (орбитальное) квантовое число

m — магнитное число.

12.03.2004. §5

Уравнение Шредингера для атома водорода.

Необходимо решить 3 уравнения:

3. $\hat{M}_z \Psi = m_l \Psi$, $\hat{M}_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}$; $\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$, $m = \pm 1 \dots \pm l \dots \pm\infty$

2. $\hat{M}^2 \Psi = M^2 \Psi$; $\hat{M}^2 = -\Delta_{\theta,\varphi}$, $M^2 = l(l+1)$, $l = 0, 1, \dots n \dots \infty$

1. $\left[\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r) \cdot \underbrace{F(\theta) \cdot \Phi(\varphi)}_{Y} \right]$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

в а.е.:

$$-\frac{1}{2}\Delta_r R(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) + \frac{1}{2r^2}\hat{M}^2 R(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) + \hat{V}(r) R(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) =$$
$$= E R(r) Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

Преобразуем уравнение: $\left(\cdot \frac{1}{R^2}, \rightleftarrows\right)$

$$\frac{r^2}{R}\Delta_r R(r) - 2r^2 V(r) + 2r^2 E = \frac{1}{Y_{lm}(\theta,\varphi)}\cdot \hat{M}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = Const$$

$$\hat{M}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta,\varphi) \quad (Const = M^2)$$

$$\Delta_r R(r) + 2\Big[E - \hat{V}(r) - \underbrace{\frac{\overset{M^2}{l(l+1)}}{2r^2}}_{\text{центробежный потенциал}}\Big]R = 0$$

$$F_{цб} = \frac{m_e v_e^2}{r} = \frac{M^2}{m_e r^3}$$

$$V_{цб} = -\int_\infty^r F dr = +\frac{2M^2}{m_e r^2}\Big|_\infty^r = \frac{2M^2}{mr^2} = \frac{l(l+1)}{2r^2}.$$

Введем эффективный потенциал:

$$\hat{V}_{эф} = \hat{V}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}\text{; тогда:}$$

$$\Delta_r R(r) + 2\left[-\hat{V}_{эф} + E^l\right]R = 0$$

(как бы одномерная задача, r). Уравнение решается с помощью степенных рядов:

$$E_{внутр} = -\frac{\mu e^4}{2n^2\hbar^2} \simeq -\frac{1}{2n^2},$$ (ср. с Бором) $\quad\mu$ – приведенная масса: $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e$.

$$R_{nl}(r) = \frac{2^{l+1}}{n^{l+2}}\cdot\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{((n+l)!)^3}}\cdot r^l \cdot e^{-r/n}\cdot \underbrace{L_{n+1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right)}_{\text{полиномы Лягера}}$$

Чтобы $\forall$ R была „хорошей", потребуем существование факториала: $l \le n-1$

Условие нормировки:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r)\, r^2 dr = 1$$

$$R_{10} = 2e^{-r} \qquad (1s)$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-\frac{r}{2}} \qquad (2s)$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot r e^{-\frac{r}{2}} \qquad (2p)$$

Заметим, что при $r = 0$ $R_{10}, R_{20} \neq 0$! Имеется возможность контакта $\bar{e}$ с ядром.

Приведем примеры полиномов Лежандра: (сферические гармоники):

Y_{lm}	r, θ, φ	x, y, z
$l=0, m=0$	1	1
$1; 0$	$\cos\theta$	$\frac{z}{r}$ (P_z)
$1; \{-1; 0; 1\}$	$\sin\theta \sin\varphi$ $\sin\theta \cos\varphi$ $(e^{\pm i\varphi})$	$\frac{y}{r}$ (P_y) $\frac{x}{r}$ (P_x)

Итак, для водородоподобных атомов получим решение:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi) (= \Psi_i)$$

потребуем нормировку:

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\Psi|^2 r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\varphi = 1.$$

Более удобны обозначения „nlm":

l	0	1	2	3	4
	s	p	d	f	g

$1s_{[0]}$, $2p_1$, $2p_0$, $2p_{-1}$, ...

Итак:

$n=1,\ E=-\frac{Z^2}{2},\quad 1S_{[0]}=\frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}}e^{-Zr}$

$n=2,\ E=-\frac{Z^2}{8},\quad 2S_{[0]}=\frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi\cdot 32}}(2-Zr)e^{-\frac{Zr}{2}}$

$$2p_{[0]}=\frac{Z^{3/2}}{\sqrt{32\pi}}\cdot Z\cdot r\cdot e^{-\frac{Zr}{2}}\cos\theta$$

$$2p_{\pm 1}=\frac{Z^{3/2}}{\sqrt{64\pi}}Zre^{-\frac{Zr}{2}}\sin\theta\cdot e^{\pm i\varphi}$$

(вырождение)

поскольку $e^{i\theta}=\cos\theta+i\sin\theta$, получим:

$\frac{1}{2}(2p_1+2p_{-1})=f(r)\cdot\sin\theta\cos\varphi;\ (\in R)\quad (2p_x)$

$\frac{1}{2}(2p_1-2p_{-1})=f(r)\cdot i\cdot\sin\theta\cos\varphi\quad (2p_y)$

(чисто действительные и чисто мнимые выражения).

Это собственные $(2p_x, 2p_y)$ для $\hat{H}$ и $\hat{M}_z$ и не собственные для M^2 ф-ции (не правильные!)

Классификация электронных конфигураций. Правило Гунда

$n=1,2,\ldots$

$l=0,1,\ldots,n-1;$

$m=-l\ldots l.$

Просуммируем по всем значениям l:

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=1+3+\ldots+(2n-1)=\frac{2n-1+1}{2}n=n^2.$$

n	число ф-ций (кратность вырождения):	
1	1	$(1S_{[0]})$
2	4	$2S\ 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$
3	9	

С учетом спина ядра: $2(2I+1)$ — число вырожденных уровней. Спектр ЭПР водорода содержит 4-кратное вырождение.

Многоэлектронные атомы

$n = Const$ — электронная оболочка (не более $2N^2$ электронов)

<u>Электронная конфигурация</u>: перечисление заселенных оболочек с учетом заселенности орбиталей.

$$V_{эф}(r) = \underbrace{V(r)}_{(-Z/r)} + \frac{l(l+1)}{2r^2}$$

Чем больше l, тем меньше вероятность найти электрон вблизи ядра, вплоть до инверсии естественного заполнения (ср.: 1-й переходный ряд), и снятия вырождения.

Естественный принцип заполнения:

$n=1$ H $1s^1$ He $1s^2$

$n=2$ Li $1s^2 2s^1$ Be $1s^2 2s^2$ B $1s^2 2s^2 2p^1$

$\uparrow\downarrow$ — — ? ← Правило Гунда ($l-s$ связь только!) $Z \le 30$

$\downarrow$ $\uparrow$ — ?

~~при~~ • мультиплетность → max

• L (орб. угл. момент) → max

$2p^2$ (атом C)

задание терма: LSM_LM_S

1. $M_L = \sum_{j=1}^{N} m_{l_j}$

$$m_{l_1} + m_{l_2} = \begin{cases} 1 & (1\ \ 0\ -1) \\ 0 & (1\ \ 0\ -1) \\ -1 & (1\ \ 0\ -1) \end{cases}, \quad M_L = 2, 1, 0, -1, -2$$

$$L_{max} = 2;\ M = \sqrt{L(L+1)} \cdot \hbar$$

2. $M_S = \sum_{j=1}^{N} m_{s_j}$

$$m_{s_1} + m_{s_2} = \begin{cases} (1/2\ ;\ -1/2) \\ + \\ (1/2;\ -1/2) \end{cases}, \quad M_S = 1, 0, -1;$$

$$S_{max} = 1$$

Можно ожидать такое состояние:

$S(L=0)$

$P(L=1)$ мультиплетности $\begin{cases} 1\ (S=0) \\ 3\ (S=1) \end{cases}$

$D(L=2)$

3. принять во внимание принцип Паули и принцип тождественности.

... Итак $\underline{\underline{{}^3P}} > {}^1D > {}^1S$ (принцип Гунда)

ближайший возбужденный терм

ПСХЭ

1922 г. — квантовомеханическое объяснение ПСХЭ (Н. Бор).

I	2e (2)	$1s^2$	K
II	8e (8)	$2s^2 2p^6$	L
III	18e (8)	$3s^2 3p^6$	M
IV	32e (18)	$4s^2 4p^6 3d^{10}$!	NMN

Для заполненных оболочек: $\overline{M} = \int \Psi^* \hat{M} \Psi d\tau = 0$ (гашение углового момента). С другой стороны, $\overline{M} = \sqrt{L(L+1)}$ $(L=0)$. Т. е., заполненные оболочки имеют центральную симметрию, и восстанавливается естественная симметрия уровня.

$$\frac{1}{8}\left[2n+3+(-1)^n\right]^2$$

$n=$	1	2	3	4	5	6	7	8
	2	8	8	18	18	32	32	$\boxed{50}$

Валентность

1956 – Э. Франкленд – ввел понятие валентности атома (относительно H)

Льюис (1875 – 1946) – термин „фотон".

1916 – развил электронную теорию ковалентной химической связи: R:H

H:H H:Cl Cs^+ F^-.

Следствие: 1 связь = 2e; валентность = число неспаренных e.

			$E_{дисс\ R-R}$	
Li	$1s^2 2s^1$,	$v=1$	1,1 эВ	✓
Be	$1s^2 2s^2$,	$v=0$	0,1 эВ	✗
B	$1s^2 2s^2 2p^1$,	$v=1$	3,1 эВ	✗
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$v=2$	6,3 эВ	✗
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$v=3$	9,9 эВ	✓
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$v=2$	5,2 эВ	✓
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$v=1$	1,7 эВ	✓
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	$v=0$		✓

Противоречие решается введением концепции промотирования электрона в валентное состояние:

$\xrightarrow{62\ ккал/моль} Be^*\quad 1s^2 2s^1 2p^1,\ v=2$ ✓

$\xrightarrow{127\ ккал/м.} B^*\quad 1s^2 2s^1 2p^2,\ v=3$ ✓

$\xrightarrow{96\ ккал/м.} C^*\quad 1s^2 2s^1 2p^3,\ v=4$ ✓

Модели атомных орбиталей

Теорема Гаусса-Остроградского:

$$\oiint \vec{E}\,d\vec{S} = \sum_i q_i$$