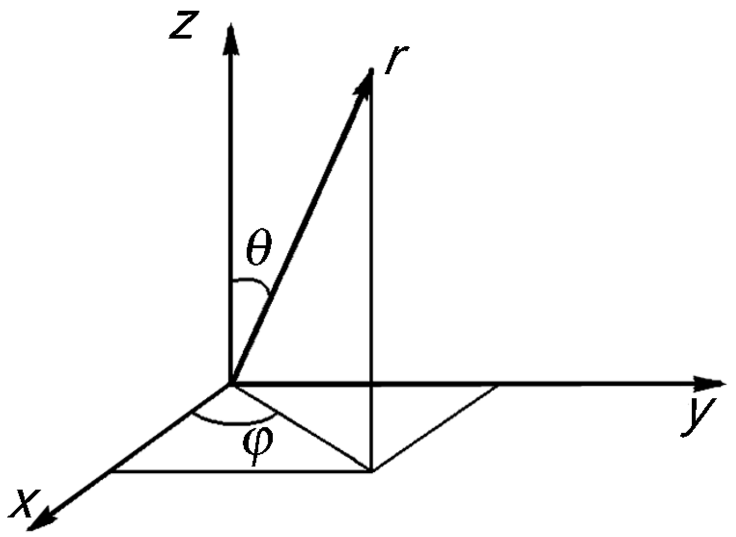
Атомная физика

Лекция 7

проф. Попов Александр Михайлович

Движение в центрально-симметричном поле
Задача Кеплера



$$V = V(|\vec{r}|) \quad \Rightarrow \quad V = -\frac{Ze^2}{r}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r,\theta,\varphi) + V(r)\psi(r,\theta,\varphi) = E\psi(r,\theta,\varphi)$$

Коммутация $\left[\hat{H},\hat{L}^2\right]=0 \quad \left[\hat{H},\hat{L}_z\right]=0 \quad \left[\hat{L}^2,\hat{L}_z\right]=0$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} \qquad \hat{L}^2 = -\hbar^2\Delta_{\theta\varphi} = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \qquad \hat{L}_z = -i\hbar\,\partial/\partial\varphi$$

Ищем решение в виде $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$

Радиальная волновая функция $R(r)$, угловая волновая функция $Y(\theta,\varphi)$

Движение в центрально-симметричном поле

$$-\frac{\hbar^2}{2m}Y(\theta,\varphi)\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rR(r))-\frac{\hbar^2}{2mr^2}R(r)\Delta_{\theta\varphi}Y(\theta,\varphi)+V(r)R(r)Y(\theta,\varphi)=ER(r)Y(\theta,\varphi)$$

$$\frac{r}{R(r)}\frac{d^2}{dr^2}(rR(r))+\frac{2mr^2}{\hbar^2}(E-V(r))=-\frac{\Delta_{\theta\varphi}Y(\theta,\varphi)}{Y(\theta,\varphi)}$$

Задача на СЗ и СФ для угловой части оператора Лапласа (квадрата момента)

$$\boxed{-\Delta_{\theta\varphi}Y(\theta,\varphi)=\lambda Y(\theta,\varphi)}$$

Ее решение $\hat{L}^2 Y_{\ell m}=\hbar^2\ell(\ell+1)Y_{\ell m}$ $\quad L^2=\hbar^2\ell(\ell+1)$ $\quad Y_{\ell m}(\theta,\varphi)=P_\ell^{(m)}(\cos\theta)\exp(im\varphi)$

$\ell=0,1,2,\ldots$ - орбитальное квантовой число $\quad m=0,\pm1,\pm2,\ldots\pm\ell$ - магнитное квантовое число

Сферические функции $\quad Y_{00}(\theta,\varphi)=1 \quad Y_{10}(\theta,\varphi)=\cos\theta \quad Y_{1,\pm1}(\theta,\varphi)=\sin(\theta)\exp(\pm i\varphi)$

$Y_{2,0}(\theta,\varphi)=\frac{1}{2}(3\cos^2(\theta)-1) \quad Y_{2,\pm1}(\theta,\varphi)=3\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(\pm i\varphi) \quad Y_{2,\pm2}(\theta,\varphi)=3\sin^2(\theta)\exp(\pm 2i\varphi)$

$\hat{L}_z Y_{\ell m}(\theta,\varphi)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_{\ell m}(\theta,\varphi)=\hbar m Y_{\ell m}(\theta,\varphi) \Longrightarrow$ Сферические функции – собственные функции и $\widehat{L^2}$ и $\widehat{L_z}$

Движение в центрально-симметричном поле II

нормировка $\int Y^*_{\ell' m'}(\theta,\varphi) Y_{\ell m}(\theta,\varphi) d\Omega = N_{\ell m} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$ $\quad N_{\ell m} = \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{(\ell+|m|)!}{(\ell-|m|)!}$

перенормировка $\int |Y_{\ell m}(\theta,\varphi)|^2 d\Omega = 1$ $\quad \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}$

Другие проекции точно не определены, причем $\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$

Угловые распределения электронной плотности в состояниях с точно определенными L^2 и L_z

$\ell =$ 0, 1, 2, 3, 4, 5,...

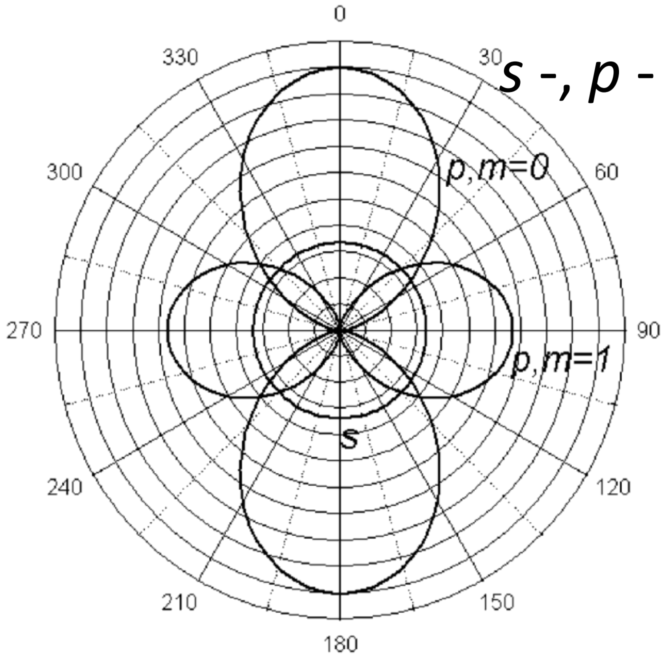
$s,\ p,\ d,\ f,\ g,\ h, \ldots$

Четность состояния $\vec{r} \to -\vec{r}$

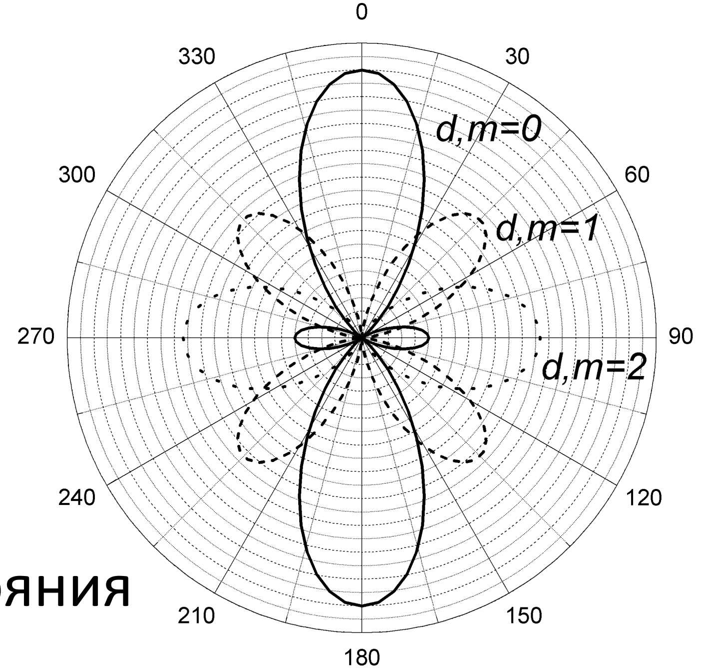
$(r,\theta,\varphi) \Longrightarrow (r,\pi-\theta,\varphi+\pi)$

$Y_{\ell m}(\pi-\theta,\varphi+\pi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$

s, d, g.... – четные,
p, f, h... - нечетные



s -, *p* - состояния



d - состояния

Радиальная задача для уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}\big(rR(r)\big)+\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2}R(r)+V(r)R(r)=ER(r)$$

Введем $u(r)=rR(r)$

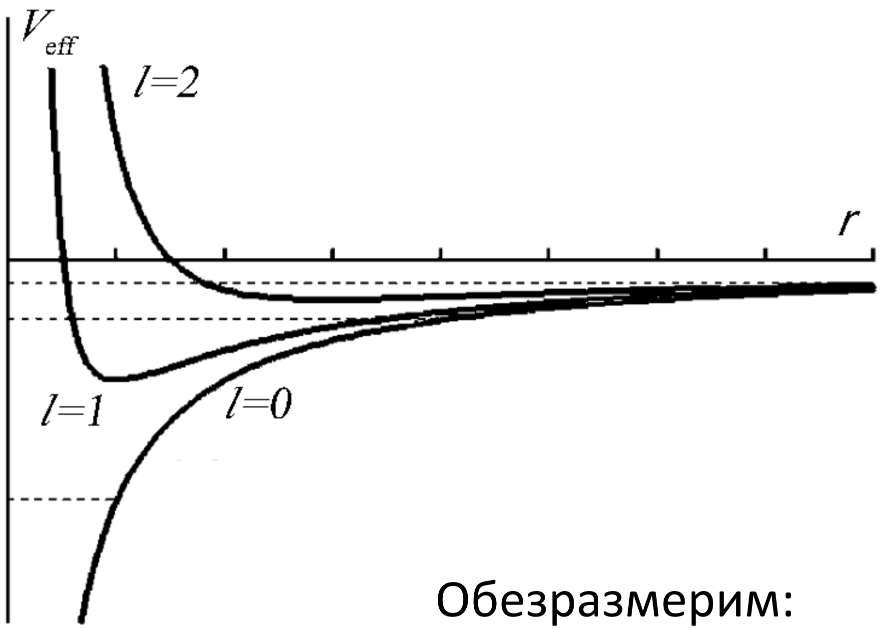
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u(r)}{dr^2}+V_{eff}(r)u(r)=Eu(r) \qquad V_{eff}(r)=V(r)+\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2}$$ - эффективный потенциал

Центробежный потенциал $L^2/2mr^2 = \hbar^2\ell(\ell+1)/2mr^2$ почти как в классической теории

Вырождение по проекции орбитального момента – общее свойств состояний в ц.с. поле

$V_{eff}(r)$ не зависит от магнитного квантового числа, все состояния с различными *m* вырождены. Кратность вырождения $g=2\ell+1$

Кулоновский потенциал. Атом водорода.



$$V_{eff}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}$$

Случаи $E < 0$ (дискретный спектр) и $E > 0$ непрерывный спектр

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u(r)}{dr^2} + V_{eff}(r)u(r) = Eu(r)$$

Обезразмерим: $\xi = r/a_0$ $\varepsilon = |E|/Ry$ $a_0 = \hbar^2/me^2$ $Ry = \hbar^2/2ma_0^2$

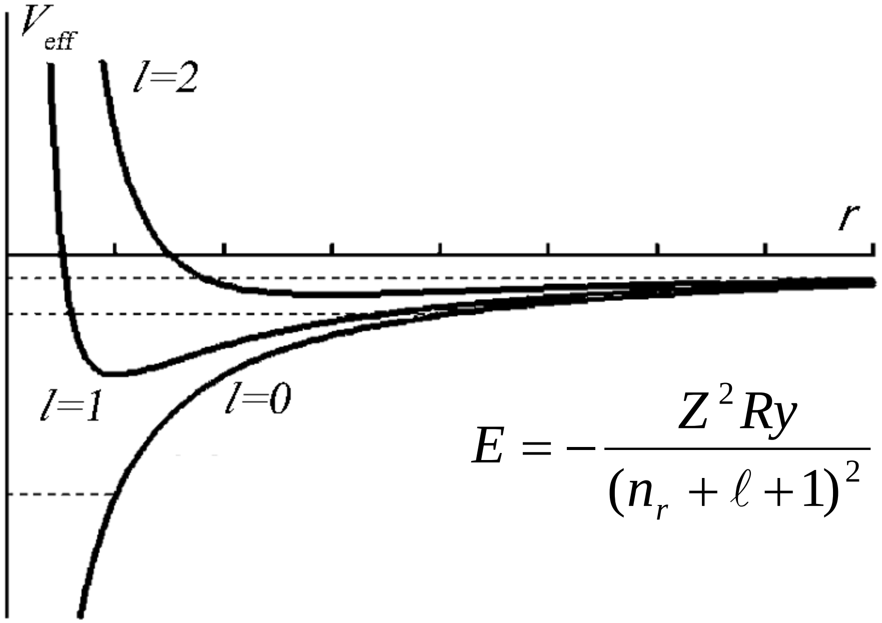
$$\frac{d^2u(\xi)}{d\xi^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2}u(\xi) + \left(\frac{2Z}{\xi} - \varepsilon\right)u(\xi) = 0$$

Асимптотическое поведение: $\xi \to \infty$ $u''(\xi) \approx \varepsilon u(\xi)$ $u(\xi \to \infty) \sim \exp\left(-\sqrt{\varepsilon}\xi\right)$

$\xi \to 0$ $u''(\xi) - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2}u(\xi) \approx 0$ $u(\xi) \sim \xi^{\ell+1}$

Общее решение ищем в виде: $u(\xi) = \xi^{\ell+1}v(\xi)\exp(-\alpha\xi)$ $\alpha = \sqrt{\varepsilon}$

Кулоновский потенциал. Атом водорода II.



$$\xi = r/a_0 \qquad \varepsilon = |E|/Ry \qquad a_0 = \hbar^2/me^2 \qquad Ry = \hbar^2/2ma_0^2$$

$$u(\xi) = \xi^{\ell+1} v(\xi) \exp(-\alpha\xi) \qquad \alpha = \sqrt{\varepsilon}$$

как у Бора!!

$$E = -\frac{Z^2 Ry}{(n_r + \ell + 1)^2} \qquad n = n_r + \ell + 1 \qquad E_n = -\frac{Z^2 Ry}{n^2} \qquad n = 1,2,3,\ldots \quad \ell = 0,1,2,\ldots,n-1.$$

радиальное n_r и главное n квантовые числа

«случайное» вырождение $g = \sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell+1) = n^2$

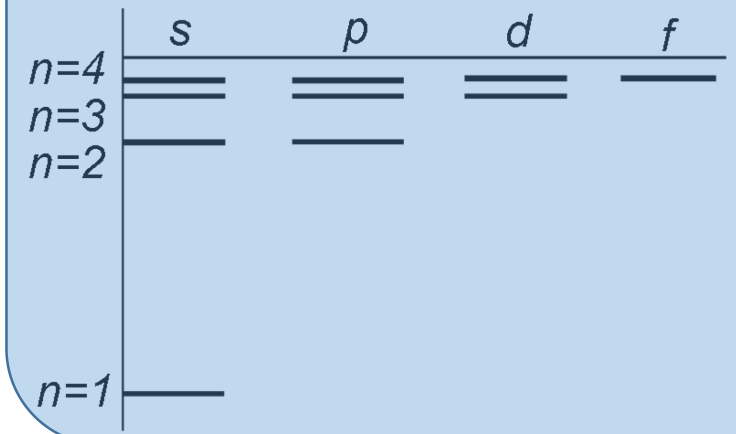
Радиальные волновые функции

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} \cdot r^{\ell} \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) \cdot L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2Zr/na_0)$$

Обобщенные полиномы Лагерра

$$L_s^q(\xi) = \exp(\xi)\xi^{-q}\frac{d^s}{d\xi^s}\left(\xi^{q+s}\exp(-\xi)\right)$$

Диаграмма энергетических уровней



Радиальные волновые функции в задаче Кеплера

Явные выражения радиальных волновых функций

1*s* $$R_{10}(r) = 2\left(Z/a_0\right)^{3/2}\exp\left(-Zr/a_0\right)$$

2*s* $$R_{20}(r) = 2\left(Z/2a_0\right)^{3/2}(1-Zr/2a_0)\exp\left(-Zr/2a_0\right)$$

2*p* $$R_{21}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}}\left(Z/2a_0\right)^{3/2}\cdot Zr/2a_0\cdot\exp\left(-Zr/2a_0\right)$$

3*s* $$R_{30}(r) = 2(Z/3a_0)^{3/2}\left(1-\frac{2}{3}Zr/a_0+\frac{2}{27}(Zr/a_0)^2\right)\exp(-Zr/3a_0)$$

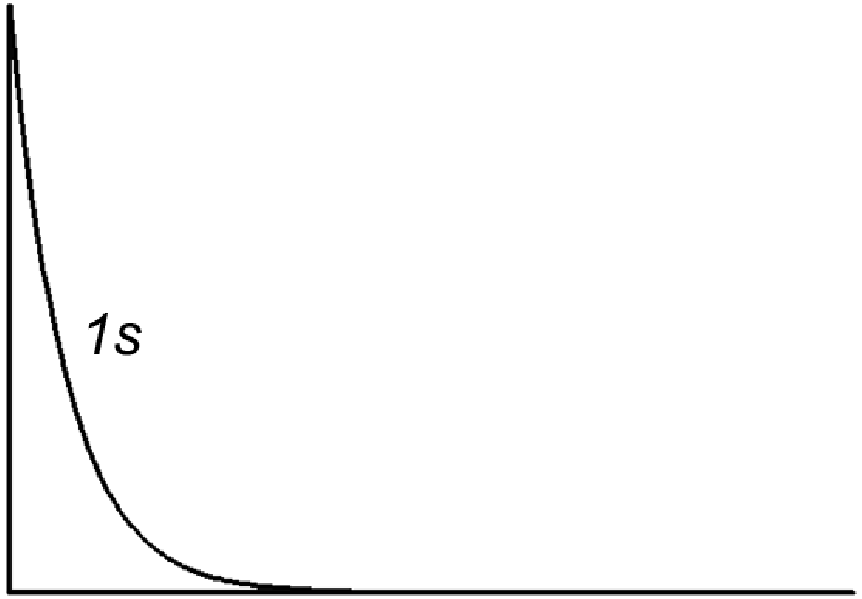
3p $$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9}(Z/3a_0)^{3/2}(Zr/a_0)\left(1-\frac{1}{6}Zr/a_0\right)\exp(-Zr/3a_0)$$

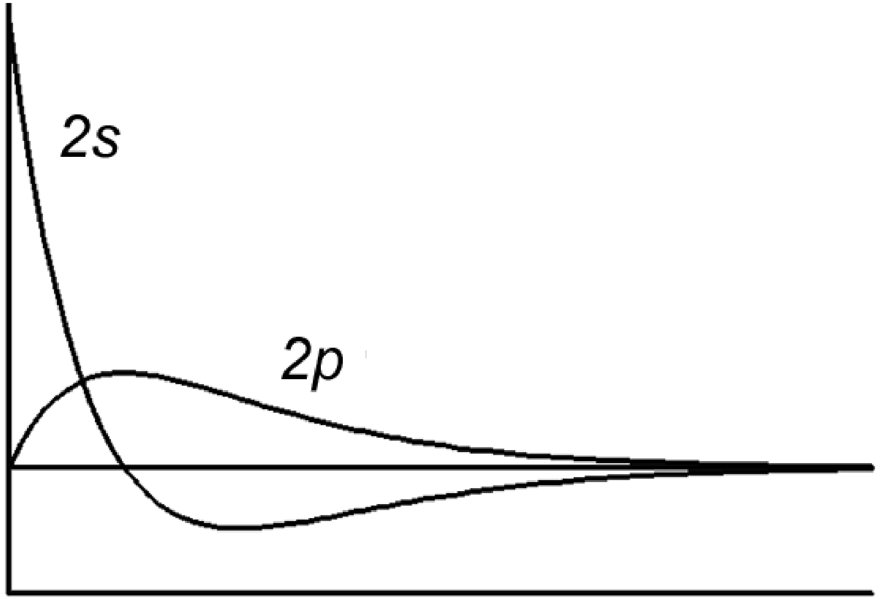
3d $$R_{32}(r) = \frac{4}{27\sqrt{10}}(Z/3a_0)^{3/2}(Zr/a_0)^2\exp(-Zr/3a_0)$$

$$\int_0^\infty R_{n\ell}^2(r)r^2dr = 1$$

Радиальные распределения вероятностей

$$P(r)dr = \int_\Omega\left|\psi_{n\ell m}(\vec{r})\right|^2 d\Omega\cdot r^2dr \qquad P(r) = r^2R_{n\ell}^2(r)$$





Радиальные волновые функции в задаче Кеплера

Явные выражения радиальных волновых функций

1s $\quad R_{10}(r) = 2(Z/a_0)^{3/2}\exp(-Zr/a_0)$

2s $\quad R_{20}(r) = 2(Z/2a_0)^{3/2}(1 - Zr/2a_0)\exp(-Zr/2a_0)$

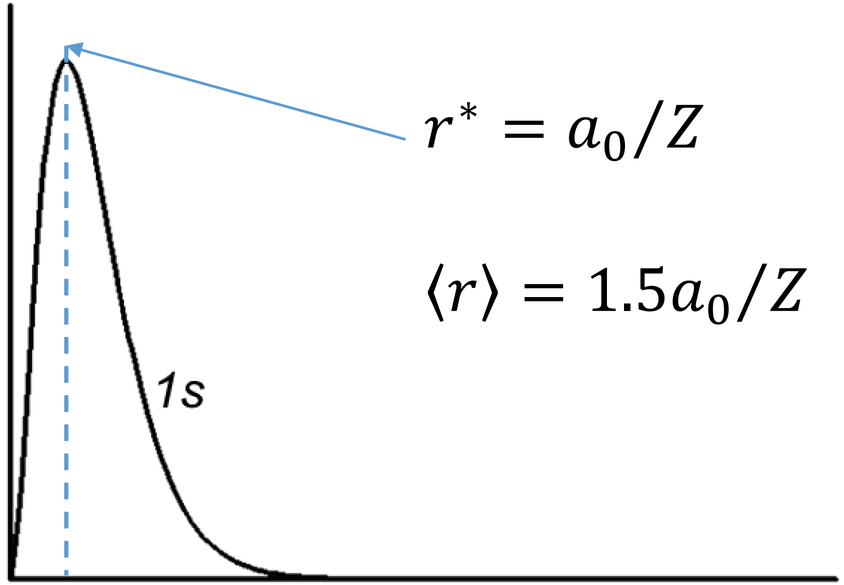
2p $\quad R_{21}(r) = \dfrac{2}{\sqrt{3}}(Z/2a_0)^{3/2}\cdot Zr/2a_0\cdot\exp(-Zr/2a_0)$

$$\int_0^\infty R_{n\ell}^2(r)r^2dr = 1$$

Радиальные распределения вероятностей

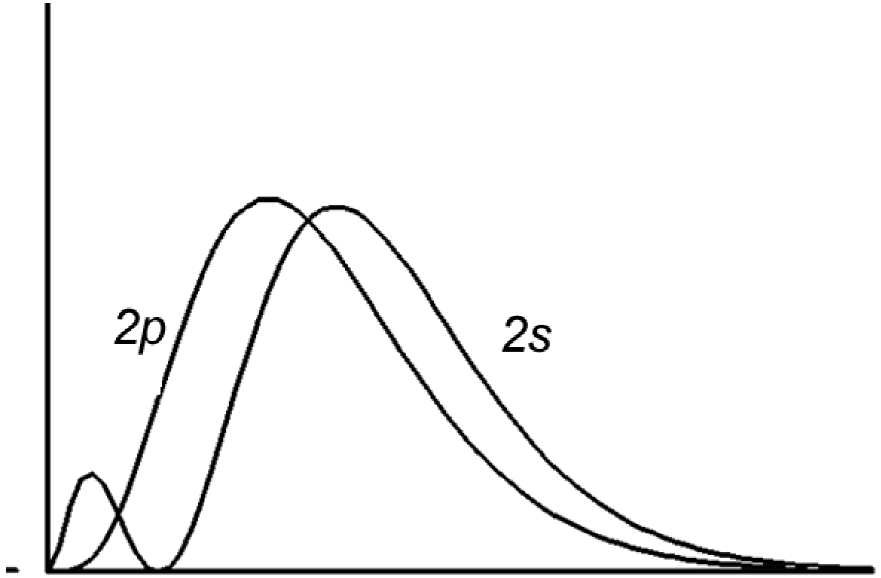
$$P(r)dr = \int_\Omega |\psi_{n\ell m}(\vec{r})|^2 d\Omega\cdot r^2dr$$

$$P(r) = r^2R_{n\ell}^2(r)$$



$r^* = a_0/Z$

$\langle r\rangle = 1.5a_0/Z$



Атом водорода. Итоги

Связанные состояния ($E < 0$)

Волновые функции стационарных состояний $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$

квантовая орбита (орбиталь)

Квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное

$$n = 1,\ 2\ ,3,...,$$
$$\ell = 0\ ,1\ ,2\ ,...,n-1,$$
$$m = -\ell\ ,-\ell+1\ ,...\ell-1\ ,\ell.$$

$$\int \left|\psi_{n\ell m}\right|^2 r^2 dr d\Omega = 1 \qquad \int |Y_{\ell m}|^2 d\Omega = 1 \qquad \int_0^\infty R_{n\ell}^2(r) r^2 dr = 1$$

Энергия $E_n = -\dfrac{Z^2 Ry}{n^2}$

Основное состояние $\psi_{n,\ell=0,m=0}(\vec{r}) = \psi_{1s}(r) = \sqrt{\dfrac{Z^3}{\pi a_0^3}} \exp(-Zr/a_0)$

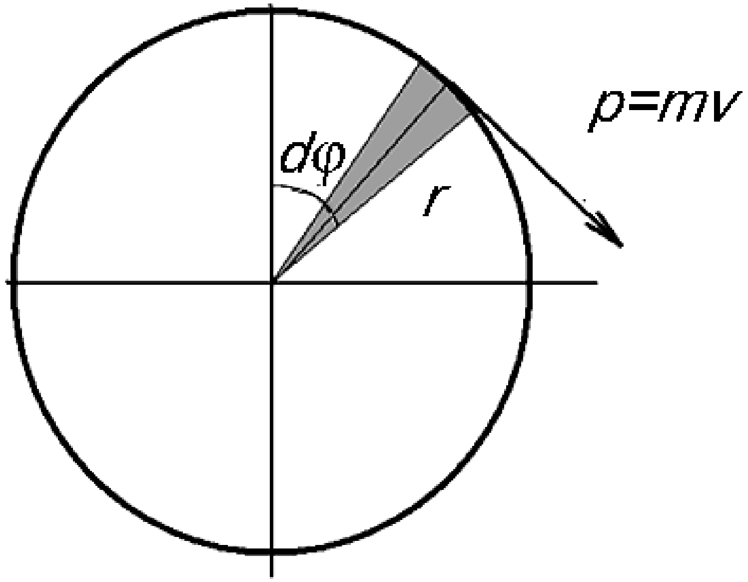
Спектр получился как в модели Бора, но возможны состояния с нулевым орбитальный моментом

«Круговая» орбита – это состояние (для данного *n*) с максимальными значениями орбитального и магнитного квантовых чисел

Квантовая теория и модель Бора

Почему так получилось, что в квантовой теории получились результаты близкие к модели Бора??

Приближение ВКБ (Вентцель-Крамерс-Бриллюен) в квантовой механике



$$\psi(x) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int p(x)dx\right)$$

p – импульс частицы

Для периодического движения

$$\oint p(x)dx = 2\pi n\hbar \qquad n = 1,2,3,\ldots$$

$$\oint p(x)dx = mvr\oint d\varphi = 2\pi mvr \qquad mvr = n\hbar$$