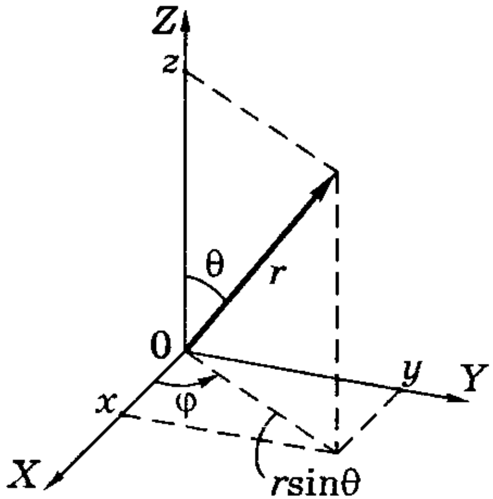
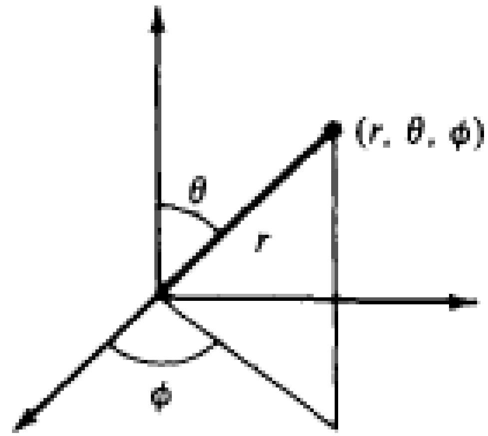
Сферические координаты



Сферические координаты



$$H(r, \theta, \phi, p_r, p_\theta, p_\phi)$$

$$= \frac{1}{2m}\left[p_r^{\,2} + \frac{1}{r^2}\left(p_\theta^{\,2} + \frac{p_\phi^{\,2}}{\sin^2\theta}\right)\right]$$

$$= \frac{1}{2m}\left(p_r^{\,2} + \frac{L^2}{r^2}\right)$$

$p_r = m\dot{r}$

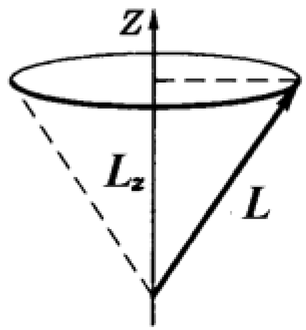
$p_\theta = mr^2\,\dot{\theta}$

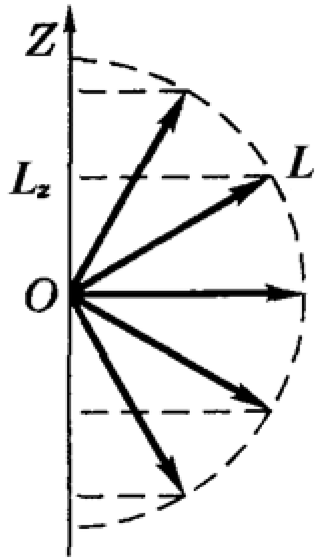
$p_\phi = mr^2\dot{\phi}\sin^2\theta$

ϕ

$p_\phi = L_z$

Квантование момента импульса





$$\left[L^2, L_z\right] = 0$$

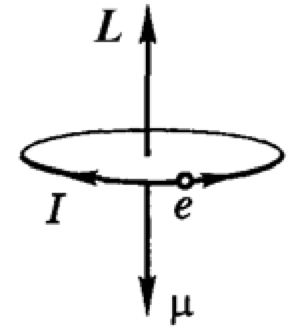
$$\left[L_x, L_y\right] = i\hbar L_z$$

$$\left[L_z, L_x\right] = i\hbar L_y$$

$$\left[L_y, L_z\right] = i\hbar L_x$$

Совместны L^2 и L_z

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$



В центральном поле L сохраняется

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} = 0$$

Собственные значения и собственные функции L^2

$$\hat{L}^2 \psi = L^2 \psi$$

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \ldots;$$

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

$$\psi = Y(\theta, \varphi)$$

Сферические функции

Вращательное движение

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$x \to \varphi$$

$$p_x \to L_z$$

$$e^{i\frac{p}{\hbar}x} \to e^{i\frac{L_z}{\hbar}\varphi}$$

Собственные значения и собственные функции L_z

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}\psi = L_z \psi$$

$$\psi = Ae^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\frac{L_z}{\hbar}\varphi}$$

$$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$$

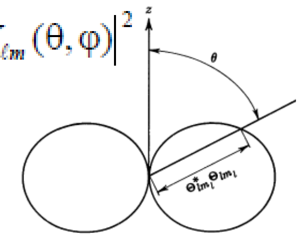
$$L_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Сферические функции

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta\varphi} = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\,\partial/\partial\varphi$$

$$\rho_\theta(\theta) = \left|Y_{\ell m}(\theta,\varphi)\right|^2$$



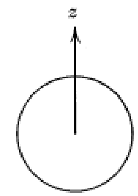
$\hat{L}^2 Y_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}$ **уравнение на собств.знач. L^2**

$Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ **- сферические функции**

$$Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = P_\ell^{(m)}(\cos\theta)\exp(im\varphi)$$

$P_\ell^{(m)}(\cos\theta)$ **- присоединенные полиномы Лежандра**

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$



$l = 0, m_l = 0$

$\Big\}\; l = 0$

$Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ **- являются также собств. функциями L_z**

$$\hat{L}_z Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \hbar m Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

$$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{i\phi}\sin\theta$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

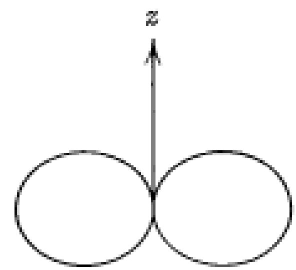
$$Y_{1,-1} = +\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{-i\phi}\sin\theta$$

$\Big\}\; l = 1$

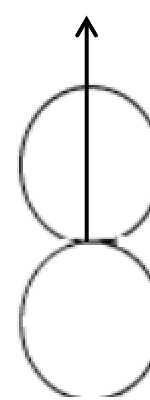
Четность сферических функций:
(изменение при инверсии)

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

Четность положительна для состояний с четным l
и отрицательна для состояний с нечетным l



$l = 1, m_l = \pm 1$



$l = 1, m_l = 0$

Сферические функции

$$\boxed{Y_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(cos\theta)e^{im\phi}}, m \geq 0$$

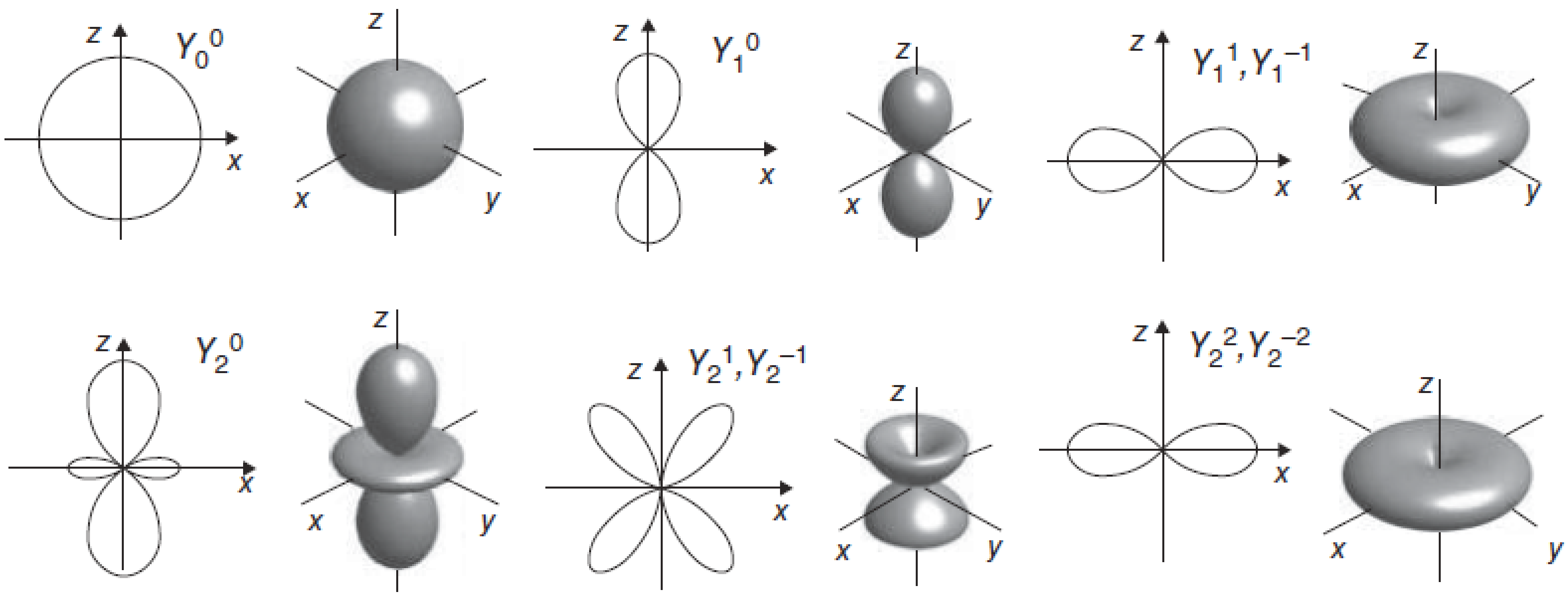
$$P_l^m(\cos\theta) = \sin^m\theta \frac{d^m}{d(\cos\theta)^m} P_l(\cos\theta) \qquad P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l(\cos^2\theta - 1)^l}{d(\cos\theta)^l}$$

$$\left.Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right\} l = 0$$

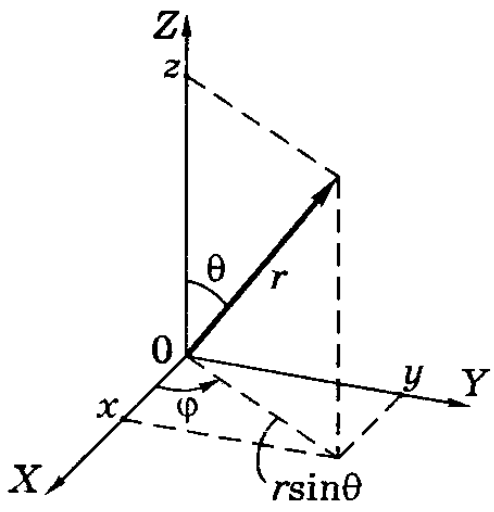
$$\left.\begin{aligned} Y_{11} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{i\phi}\sin\theta \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \\ Y_{1,-1} &= +\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{-i\phi}\sin\theta \end{aligned}\right\} l = 1$$

$$\left.\begin{aligned} Y_{22} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}}e^{2i\phi}\sin^2\theta \\ Y_{21} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}e^{i\phi}\sin\theta\cos\theta \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \\ Y_{2,-1} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}e^{-i\phi}\sin\theta\cos\theta \\ Y_{2,-2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}}e^{-2i\phi}\sin^2\theta \end{aligned}\right\} l = 2$$

Сферические функции



Квантование атома водорода



Сферические координаты

$$V = -\frac{Ze^2}{r}$$

В СИ: $e^2 = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$

Уравнение Шредингера

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\Delta_{\theta\varphi} = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\,\partial/\partial\varphi$$

$$\left.\begin{matrix}\left[\hat{H},\hat{L}^2\right]=0 \quad \left[\hat{H},\hat{L}_z\right]=0 \quad \left[\hat{L}^2,\hat{L}_z\right]=0\end{matrix}\right\}$$

***H*, *L*²**, ***L*_z** **в центральном поле сохраняются и имеют точно определенные значения**

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

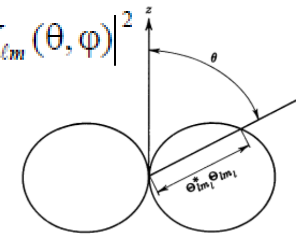
$$\frac{r}{R(r)}\frac{d^2}{dr^2}(rR(r)) + \frac{2mr^2}{\hbar^2}(E - V(r)) = -\frac{\Delta_{\theta\varphi}Y(\theta,\varphi)}{Y(\theta,\varphi)} = \lambda$$

Т.к. левая часть зависит от r, а правая от углов, то λ-константа

Квантование атома водорода

Угловая часть

$$\rho_\theta(\theta) = \left|Y_{\ell m}(\theta,\varphi)\right|^2$$



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

Это уравнение на собств.знач. L^2

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}$$

$Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ **- сферические функции**

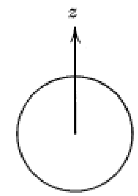
$$Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = P_\ell^{(m)}(\cos\theta)\exp(im\varphi)$$

$P_\ell^{(m)}(\cos\theta)$ **- присоединенные полиномы Лежандра**

$Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ **- являются также собств. функциями L_z**

$$\hat{L}_z Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \hbar m Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$



$l = 0, m_l = 0$

$l = 0$

$$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\phi}\sin\theta$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

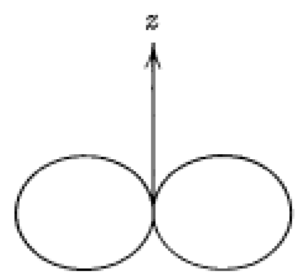
$$Y_{1,-1} = +\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\phi}\sin\theta$$

$l = 1$

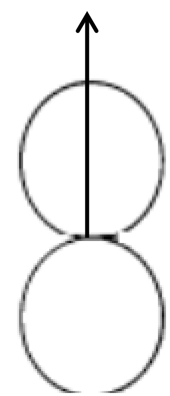
Четность сферических функций:

(изменение при инверсии)

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



$l = 1, m_l = \pm 1$



$l = 1, m_l = 0$

Четность положительна для состояний с четным *l*

и отрицательна для состояний с нечетным l

Квантование атома водорода

Радиальная часть

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u(r)}{dr^2}+V_{eff}(r)u(r)=Eu(r)$$ **где:** $$V_{eff}(r)=-\frac{Ze^2}{r}+\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2}$$

Решение: $$R_{n\ell}(r)=N_{n\ell}\cdot r^\ell\exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right)\cdot L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2Zr/na_0) \qquad \int_0^\infty R_{n\ell}^2(r)r^2dr=1$$

$$\boxed{E=\frac{Z^2Ry}{(n_r+l+1)^2} \qquad n=n_r+l+1}$$

где: n_r – радиальное квантовое число (степень полинома Лягерра Ln_r)

$$\boxed{R_{nl}(r)=\left[\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2}e^{-\rho/2}\rho^lL_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad \rho\equiv\left(\frac{2Z}{a_0n}\right)r}$$

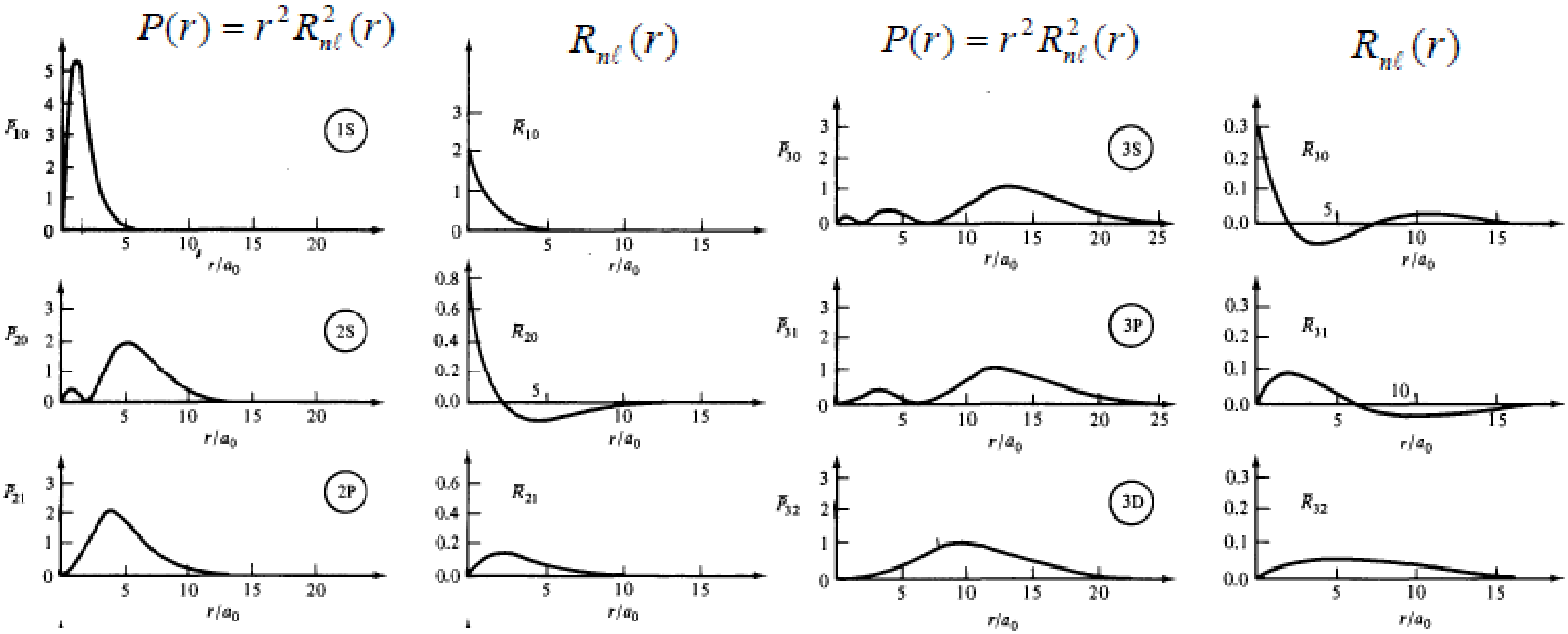
1s $\qquad R_{10}(r)=2(Z/a_0)^{3/2}\exp(-Zr/a_0),$

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

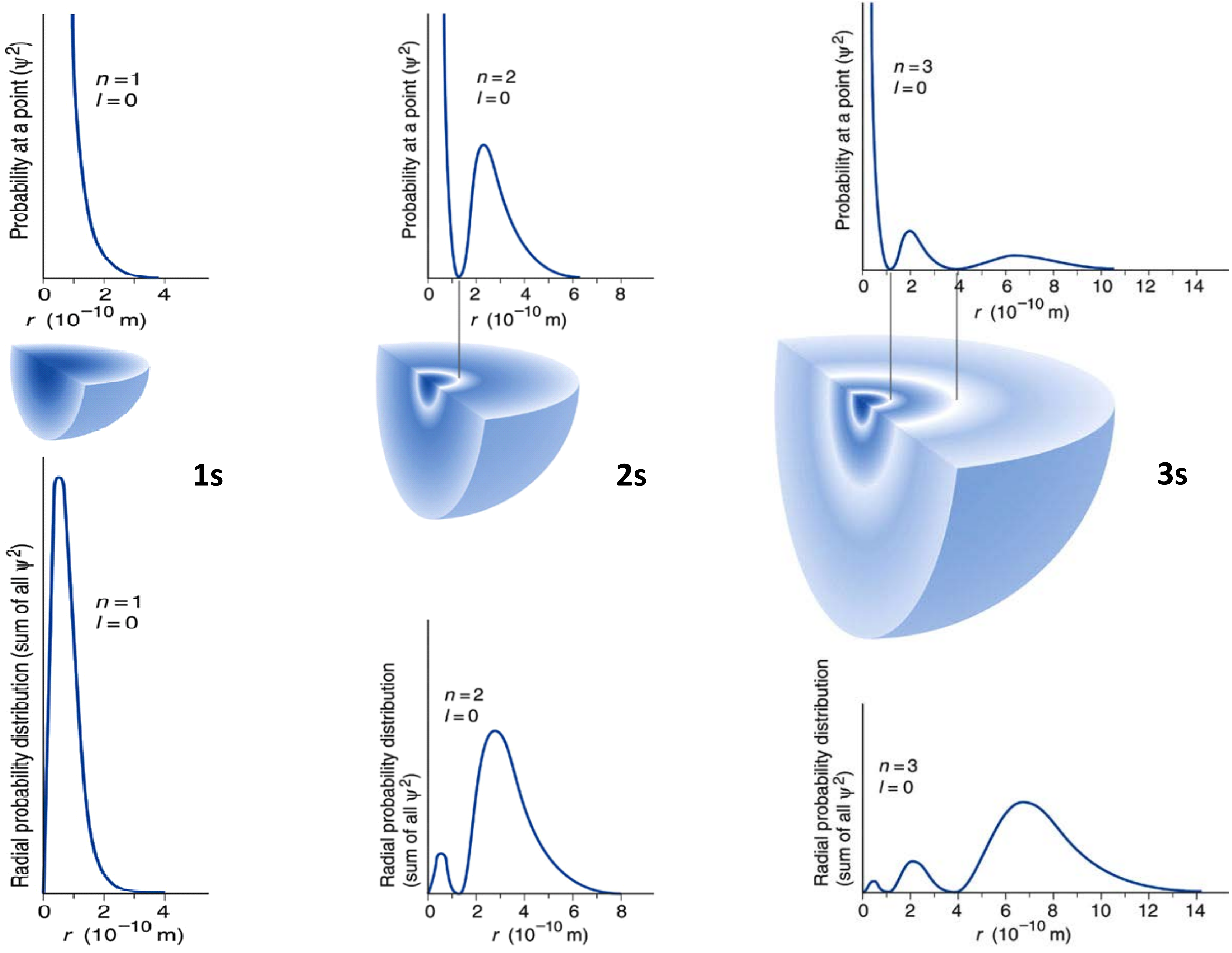
2p $\qquad R_{21}(r)=\frac{2}{\sqrt{3}}(Z/2a_0)^{3/2}\cdot Zr/2a_0\cdot\exp(-Zr/2a_0)$

Квантование атома водорода

Радиальная часть

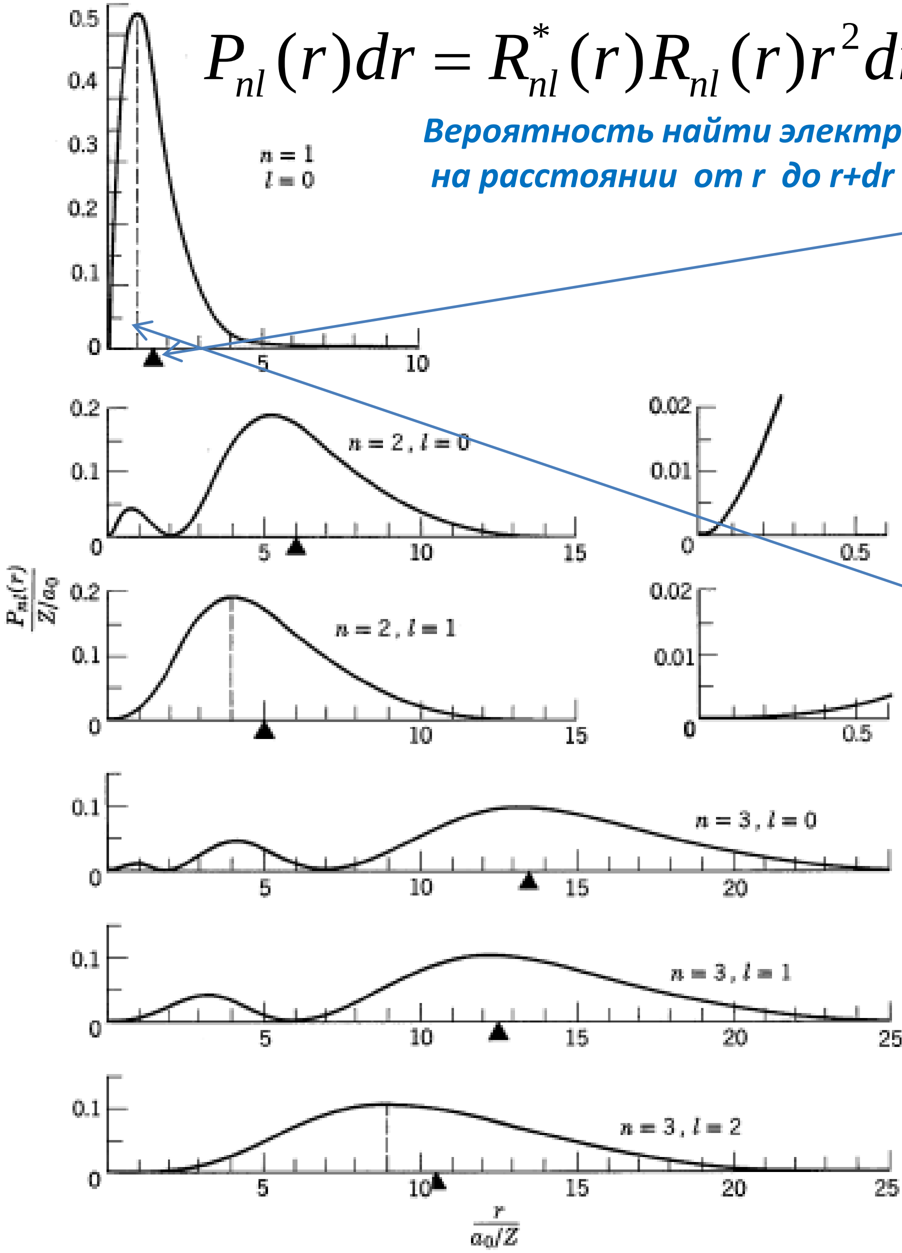


**Радиальная часть волновой функции и соответствующие плотности вероятности нахождения электрона на расстоянии r в атоме водорода для низших состояний.
(r нормирован на боровский радиус)**



A 1*s* orbital **B 2*s* orbital** **C 3*s* orbital**

Квантование атома водорода



$$P_{nl}(r)dr = R_{nl}^*(r)R_{nl}(r)r^2dr$$

Вероятность найти электрон на расстоянии от r до r+dr

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

Среднее значение *<r>*

$$\langle r_{nl}\rangle = \int_0^\infty rP_{nl}(r)dr$$

$$\langle r_{nl}\rangle = \frac{n^2a_0}{Z}\left\{1+\frac{1}{2}\left[1-\frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\}$$

Наивероятнейшее значение $r = r_{max}$

$$\frac{d}{dr}P_{nl}(r) = 0 \Rightarrow r_{\max}$$

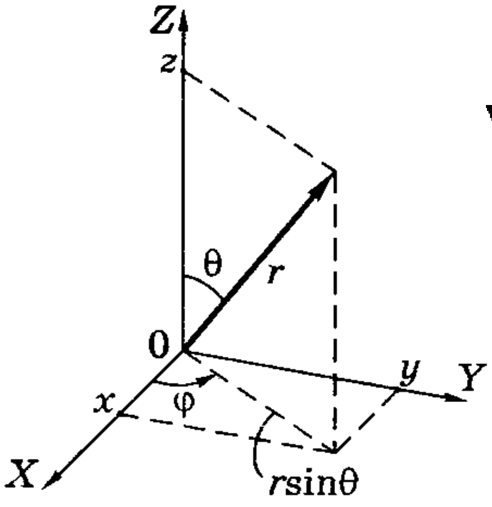
Состояния с максимальным $l = n\text{-}1$ **соответствуют боровским орбитам**

$$r_{\max} = r_B = \frac{n^2a_0}{Z}$$

Квантование атома водорода

Квантовые числа n	l	m_l	Нормированная волновая функция
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}\cos\theta$
2	1	± 1	$\psi_{21\pm1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0}\cos\theta$
3	1	± 1	$\psi_{31\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0}(3\cos^2\theta-1)$
3	2	± 1	$\psi_{32\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$

Квантование атома водорода



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

При E<0 $E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2}$

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

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \Theta_{l|m|}(\theta)\cdot e^{im\varphi}$$ *- собств. функция L^2 и Lz*

Собственные значения L^2

$$L^2 = l(l+1)\,\hbar^2,$$

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

Собственные значения L_z

$$L_z = m\hbar,$$

Главное квантовое число $n = 1, 2, 3, \ldots$

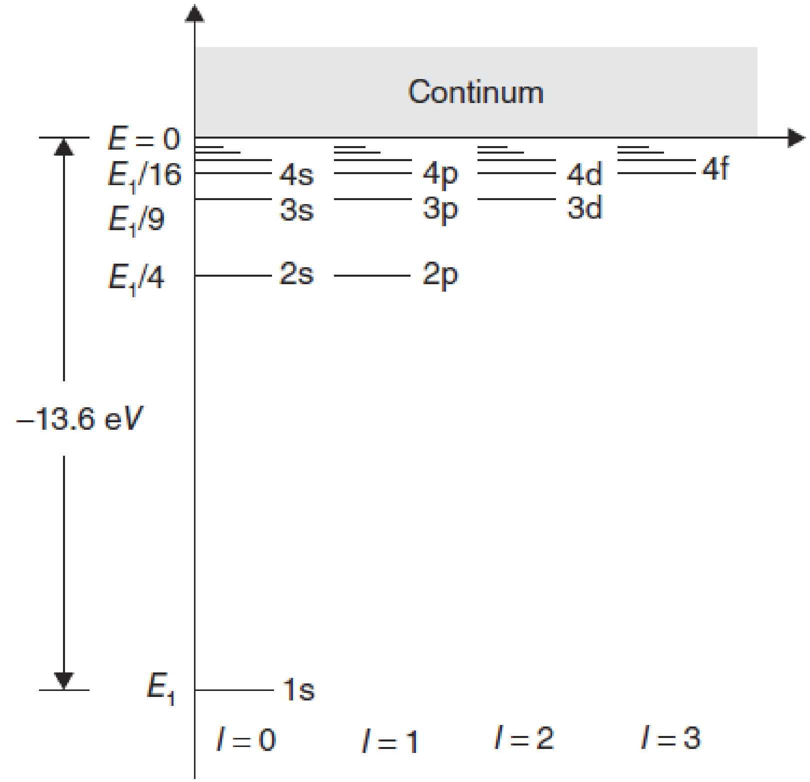
Орбитальное квантовое число $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$

Магнитное квантовое число $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$

Кратность вырождения (без спина) $N = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 1 + 3 + 5 + \ldots + (2n-1) = n^2$

Состояния электрона в атоме водорода

Квантовое число l	0	1	2	3	4	5
Символ состояния	s	p	d	f	g	h



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

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \Theta_{l|m|}(\theta)\cdot e^{im\varphi}$$

Пример:

$\rho = r/r_1$

r_1 — *боровский радиус*

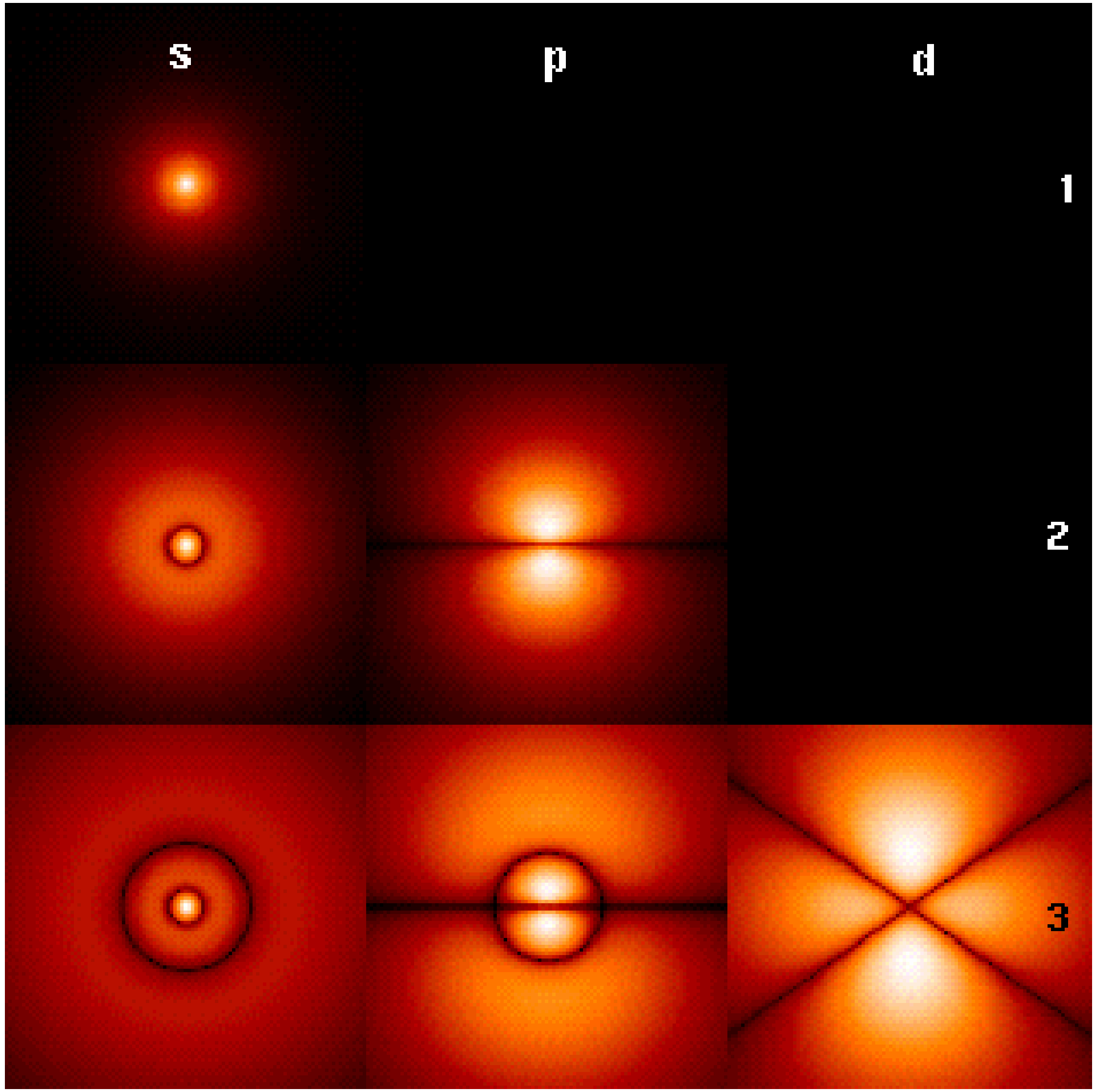
Состояние	$n,\ l$	$R(\rho)$
1s	1, 0	$e^{-\rho}$
2s	2, 0	$(2-\rho)e^{-\rho/2}$
2p	2, 1	$\rho e^{-\rho/2}$

Состояние	$l,\ \lvert m\rvert$	$\Theta_{l\lvert m\rvert}(\theta)$
s	0, 0	1
p	1, 0	$\cos\theta$
	1, 1	$\sin\theta$

Вероятность найти электрон на расстоянии от r до r+dr

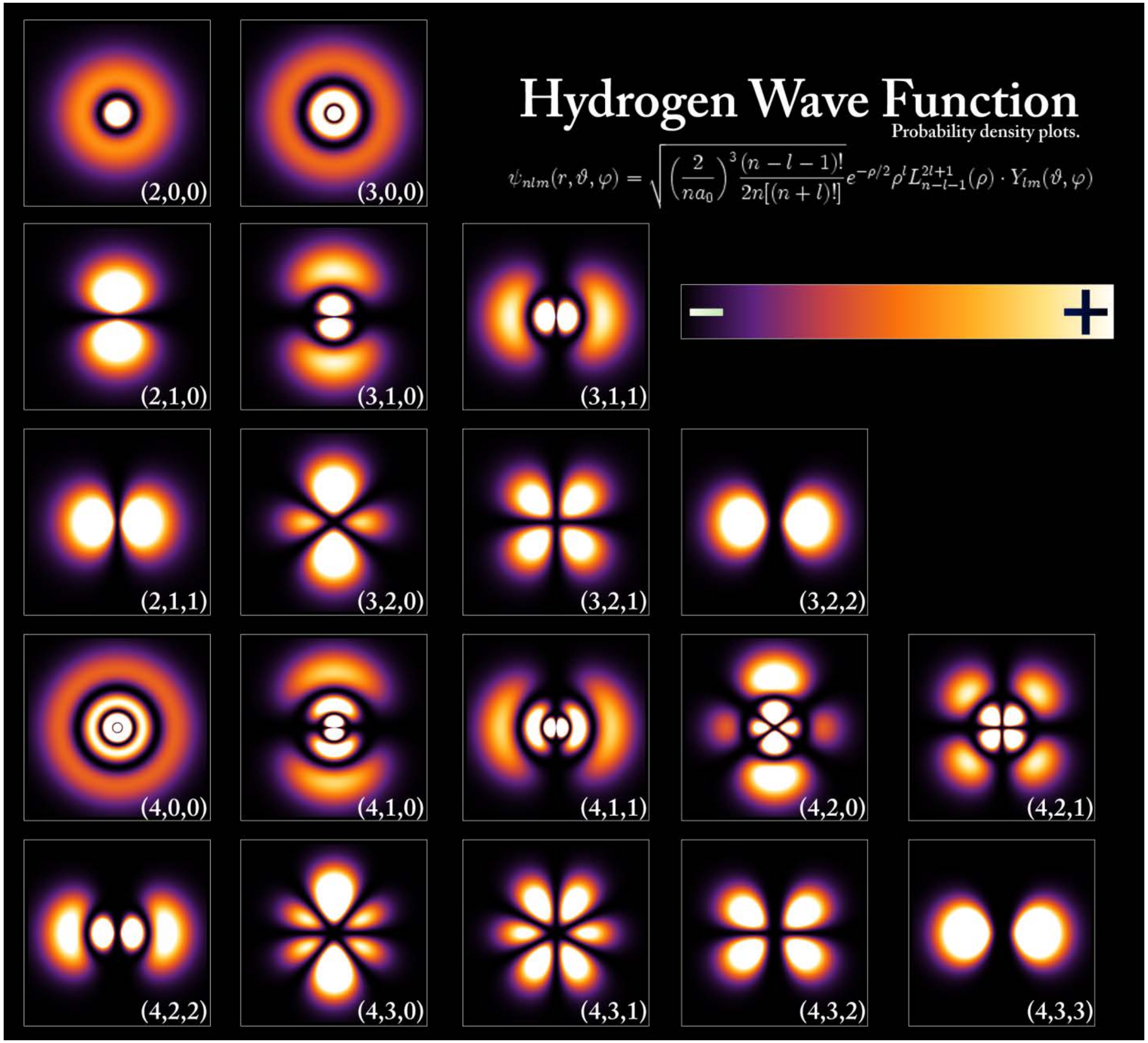
$$dP = Ar^2\psi^2 dr$$

Квантование атома водорода



Распределение электронной плотности (m=0)

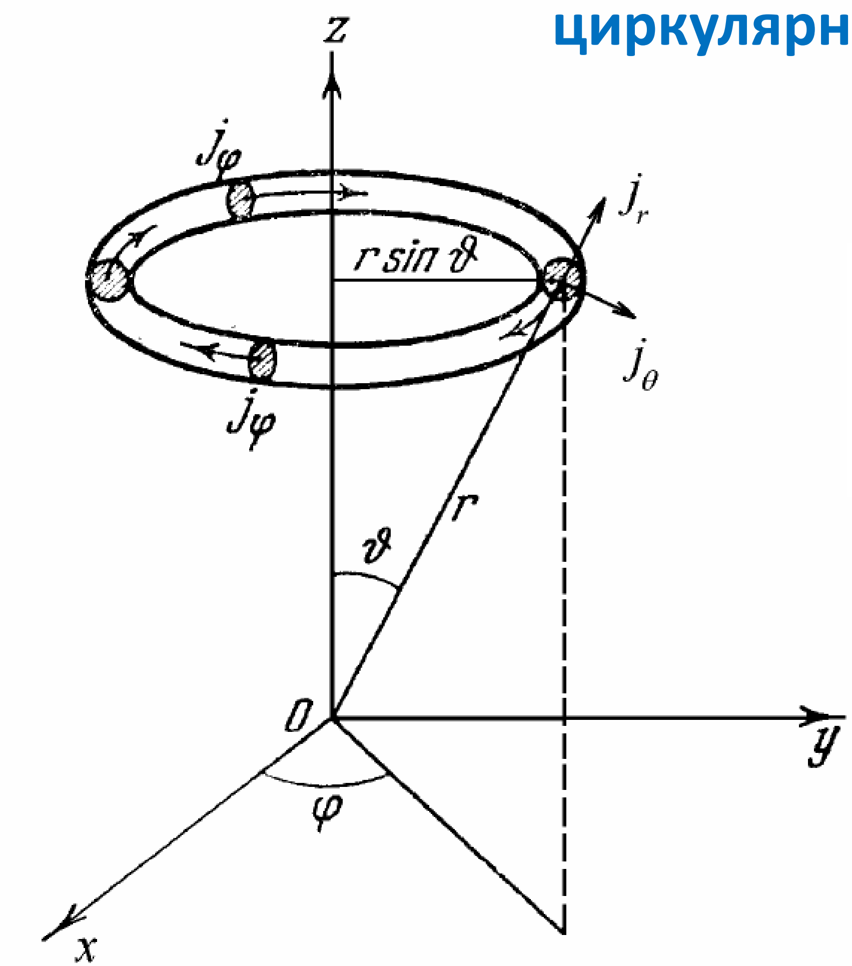
Квантование атома водорода



Волновые функции атома водорода

Квантование атома водорода

циркулярные состояния



$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)$$

$$\nabla = \vec{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$j_\varphi = \frac{\hbar m_\ell}{mr\sin(\theta)}\left|\psi_{n\ell m_\ell}\right|^2$$

$$(n \gg 1) \quad (\ell = n-1,\ m_\ell = \ell = n-1)$$

$$\rho(\theta) \sim \left|\psi_{n\ell m_\ell}\right|^2 \sim \left|P_\ell^\ell(\cos\theta)\right|^2 \sim \sin^{2\ell}(\theta)$$

$$j_\varphi \approx \frac{\hbar\ell}{mr\sin(\theta)}\left|\psi_{n\ell\ell}\right|^2 \approx \rho v$$

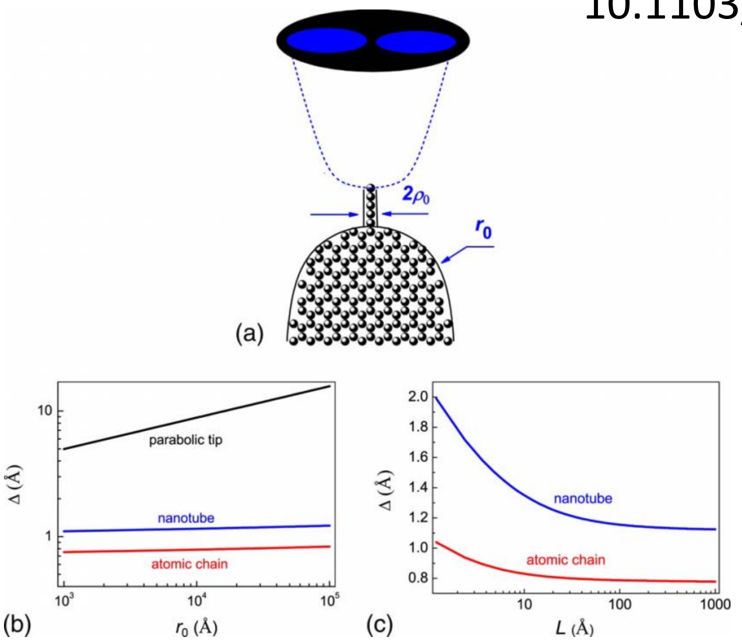
При больших значениях *n*, *l* >>1 (Ридберговский атом) ток вероятности циркулирует вокруг ядра в плоскости *z = 0* , что соответствует классическому движению электрона по боровской орбите.

$$v = L/mr \qquad r_{\max} = r_B = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

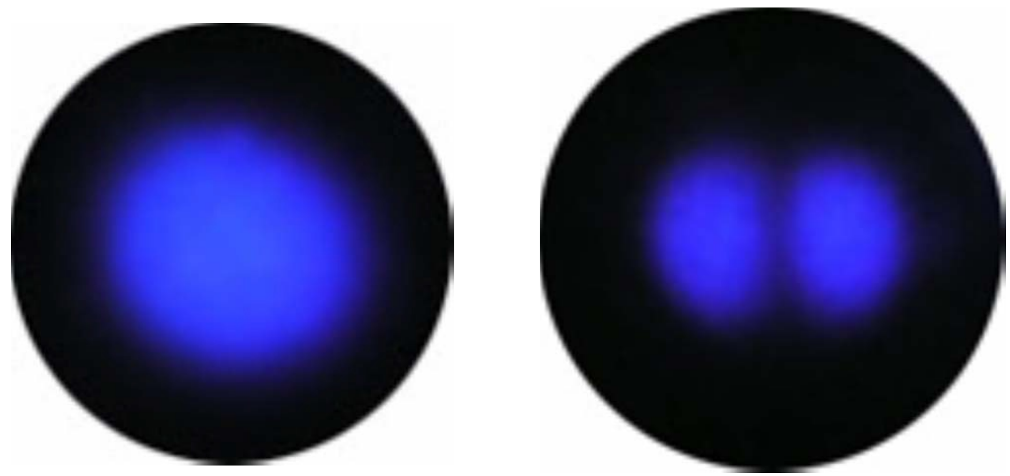
Imaging the atomic orbitals of carbon atomic chains with field-emission electron microscopy

I. M. Mikhailovskij,* E. V. Sadanov, T. I. Mazilova, V. A. Ksenofontov, and O. A. Velicodnaja

10.1103/PhysRevB.80.165404



Видим атом!!!

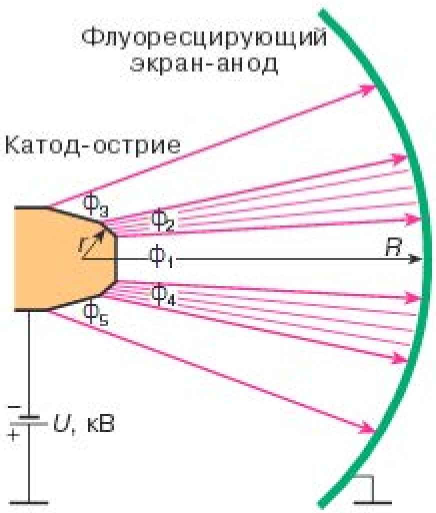


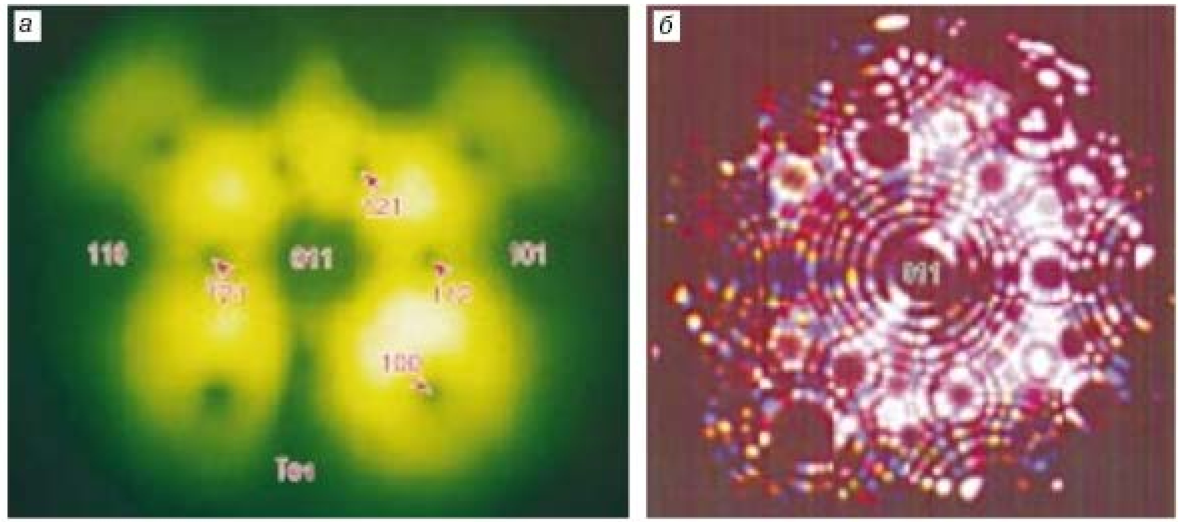
FEEM images of the end atoms of carbon chains

Field-Emission Electron Microscopy FEEM

Автоэлектронный микроскоп) -(или **Field emission microscopy**) безлинзовый электронно-оптический прибор для получения увеличенного в миллионы раз изображения поверхности твердого тела. Изобретен в 1936 немецким физиком Э.Мюллером. Увеличение электронного проектора равно отношению радиусов внешней сферы R к радиусу точечного эмиттера r ($M \sim R / r$).

Автоэлектронный микроскоп (Field emission microscopy)

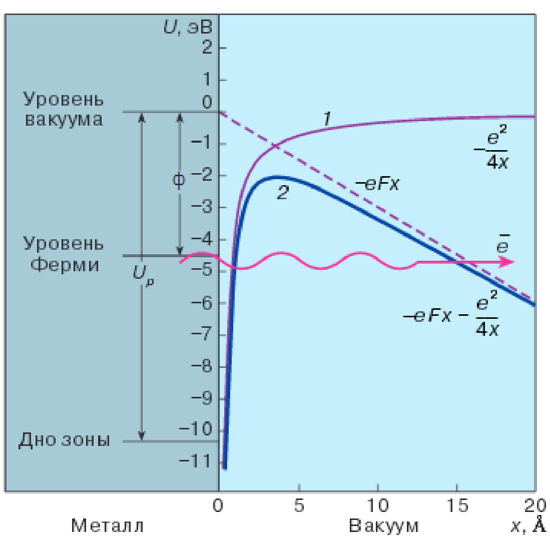




Увеличение $M \approx R / r \approx 10^5 - 10^6$

а - автоэмиссионное, *б* - автоионное

изображение вольфрамового острия



$$D \approx \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int_0^l \sqrt{2m(U-E)}\,dx\right],$$

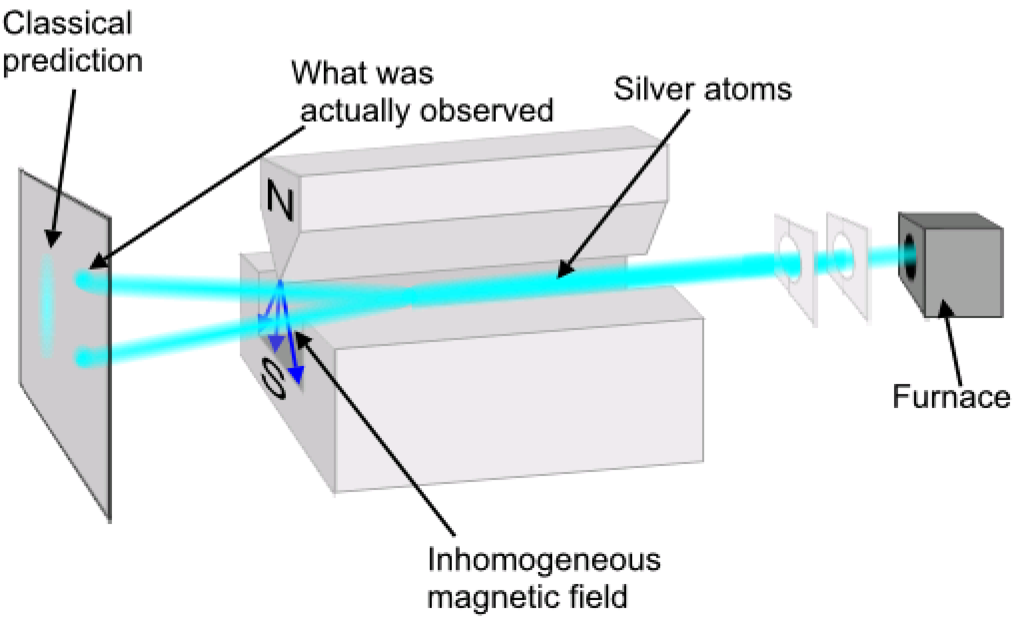
Рис. 1. Потенциальный барьер на границе металл–вакуум: *1* – потенциал сил зеркального изображения, *2* – потенциальный барьер в сильном электрическом поле. Уровень Ферми – энергия, соответствующая максимальной энергии электрона в металле при температуре абсолютного нуля. Дно зоны – дно зоны проводимости

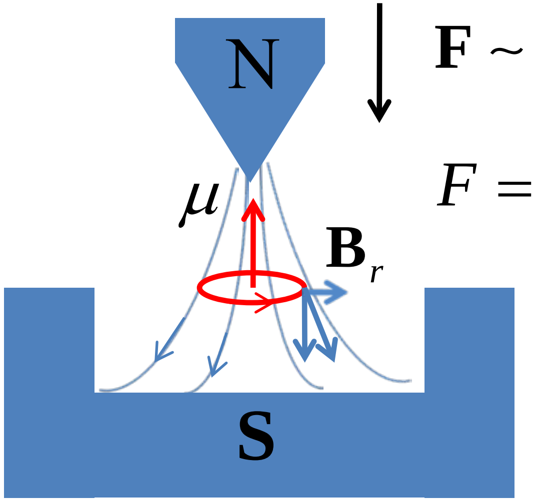
http://psec.uchicago.edu/Papers/autoelectron_emission.pdf

Опыт Штерна-Герлаха

Отто Штерн Вальтер Герлах

(1922)





$$\mathbf{F} \sim q[\mathbf{v}\mathbf{B}_r]$$

$$F = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}$$

$$\boxed{2s+1=2 \Rightarrow s=\frac{1}{2}}$$

$$\boxed{\mu = \pm \mu_B}$$

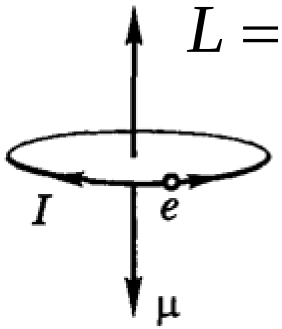
Удвоенный магнетизм!

Гиромагнитное отношение $\boxed{\frac{\mu_{sz}}{S_z} = \frac{e}{m}}$

Вместо $\frac{\mu_{lz}}{L_z} = \frac{e}{2m}$

Спин электрона

Орбитальный момент



$$L = rmv$$

$$\mu = I\pi r^2 = \frac{e}{2\pi r / v}\pi r^2$$

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m}L \qquad \frac{\mu}{L} = \frac{e}{2m}$$

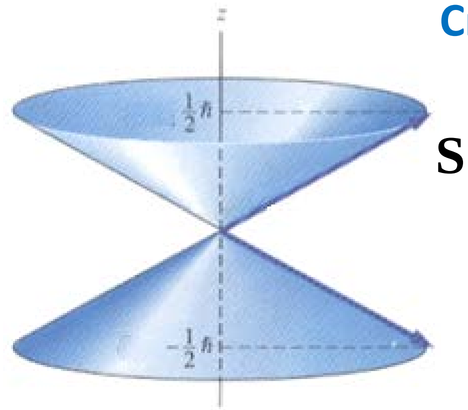
$$\mu_l = -\mu_B\sqrt{l(l+1)}$$

$$\mu_{lz} = -\mu_B m_l$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} - \text{магнетон Бора}$$

Собственный момент – спин

(Гаудсмит и Уленбек (1925))



Спиновое квантовое число s

Электрон: $s = \dfrac{1}{2}$

$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$S_z = \hbar m_s = \pm\frac{1}{2}\hbar$$

$$\boxed{\frac{\mu_s}{S} = \frac{e}{m}}$$

$$\mu_s = -2\mu_B\sqrt{s(s+1)}$$

$$\mu_{sz} = -2\mu_B m_s \qquad m_s = s, s-1, \ldots, -s$$

Электрон: $\mu_{sz} = \pm\mu_B$

Полный момент импульса электрона

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} \qquad l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$$

$$L_z = \hbar m_l \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots, \pm l$$

$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)} \qquad s = \frac{1}{2}$$

$$S_z = \hbar m_s \qquad m_s = \pm\frac{1}{2}$$

$$J = \hbar\sqrt{j(j+1)} \qquad j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}$$

$$J_z = \hbar m_j \qquad m_j = j, j-1, \ldots, -j$$

Спектральные обозначения

$$^{\nu}L_j \qquad {}^2S_{1/2};\, {}^2P_{1/2};\, {}^2P_{3/2} \ldots$$

$$\nu = 2s+1 \quad \textit{мультиплетность}$$

В случае *S*>*L* мультиплетность 2*L*+1

Для электрона $$nl_j$$

Правило отбора

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

Правило отбора

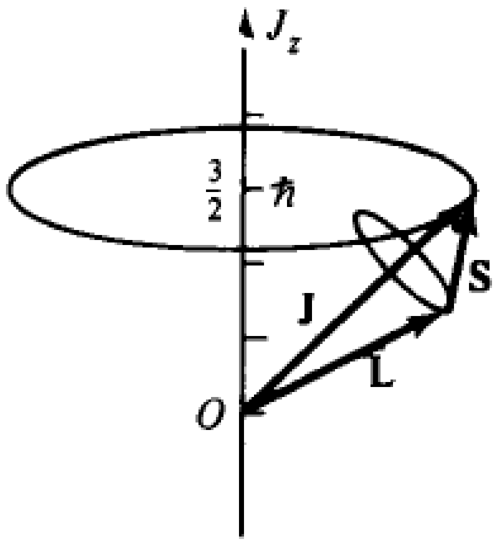
$$\Delta l = \pm 1$$

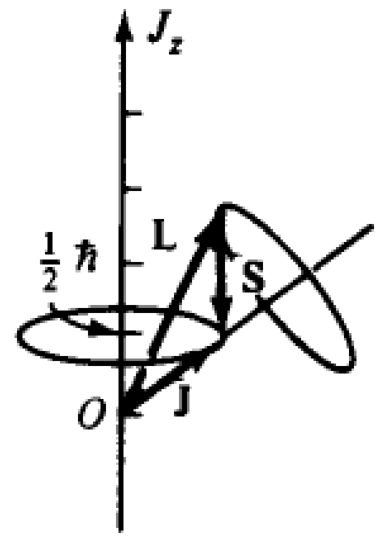
Полный момент импульса электрона

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

Для электрона nl_j

$$j = l + \tfrac{1}{2}, \qquad j = l - \tfrac{1}{2}$$

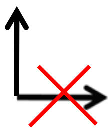




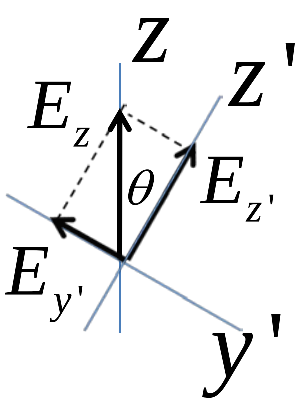
В случае *s*<*l* мультиплетность 2*s*+1

Оптическая аналогия опыта Штерна-Герлаха

Поляризатор пропускает фотоны с проекцией E ↑ и задерживает с →.



P_z – *вероятность найти фотон в состоянии* E_z

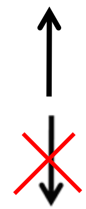


$$P_z \sim E_z^2$$

$$P_{z'} \sim E_{z'}^2$$

$$E_{z'} = E_z \cos(\theta)$$

Магнит ШГ пропускает атомы с проекцией μ ↑ и задерживает с ↓



Магнит ШГ ведет себя как поляризатор, если в формулы оптики подставить θ/2

Вероятность пройти прибор Z и Z'

$$P_{zz'} = \frac{P_{z'}}{P_z} = \cos^2(\theta) \qquad \Rightarrow \qquad P_{zz'} = \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

[**Моделирование: Stern-Gerlach Experiment**]

Теория возмущений

$$H_0\Psi_n = E_n\Psi_n$$

$$(H_0 + H')(\Psi_n + \delta\Psi_n) = (E_n + \delta E_n)(\Psi_n + \delta\Psi_n)$$

$$\delta E_n = \int \Psi^*{}_n H'\Psi_n dV + \int \Psi^*{}_n (H_0 - E_n)\delta\Psi_n dV$$

$$\delta\Psi_n = \sum_m C_m \Psi_m$$

$$\int \Psi^*{}_n (H_0 - E_n)\delta\Psi_n dV = \sum_m C_m \int \Psi^*{}_n (E_m - E_n)\Psi_m dV = 0$$

$$\boxed{\delta E_n = \int \Psi^*_n H'\Psi_n dV = H'_{nn}}$$

$$\left\langle \Psi_k \middle| H_0 \middle| \delta\Psi_n \right\rangle + H'_{kn} = E_n \left\langle \Psi_k \middle| \delta\Psi_n \right\rangle$$

$$\boxed{\delta\Psi_n = \sum_{k\neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n - E_k}\Psi_k}$$

Тонкая структура линий водорода

Релятивистские эффекты

1) Учет релятивистской связи импульса и энергии электрона

Поправка к кинетической энергии:

$$mc^2\left(\sqrt{1+(p/mc)^2}-1\right)=mc^2\left(1+\frac{1}{2}(p/mc)^2-\frac{1}{8}(p/mc)^4+\ldots-1\right)\approx\frac{p^2}{2m}-\frac{(p^2/2m)^2}{2mc^2}$$

$$\delta E_T=\frac{T_0^2}{2mc^2}\approx\frac{R_y^2}{2mc^2}\approx\alpha^2 R_y$$

2) Спин – орбитальное взаимодействие

$$E_{\ell s}\sim\frac{\vec{\mu}_\ell\vec{\mu}_s}{r^3}\qquad \mu_\ell\cong\mu_s\cong\mu_B\qquad E_{ls}\approx\frac{\mu_B^2}{a_0^3}\approx\frac{1}{2}\alpha^2 R_y$$

Поправка к кинетической энергии по теории возмущений

$$mc^2\left(\sqrt{1+(p/mc)^2}-1\right)=mc^2\left(1+\frac{1}{2}(p/mc)^2-\frac{1}{8}(p/mc)^4+\ldots-1\right)\approx\frac{p^2}{2m}-\frac{(p^2/2m)^2}{2mc^2}$$

$$\hat{H}_0=\hat{T}_0-\frac{Ze^2}{r} \qquad \delta E_n=\langle nl|H'|nl\rangle=\langle nl|\frac{\hat{T}_0^2}{2mc^2}|nl\rangle$$

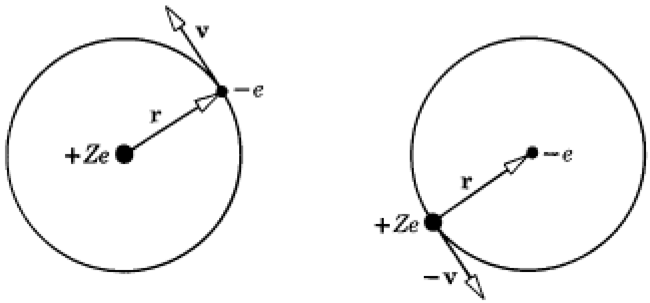
$$\Delta E_T=\langle n\ell\,|\,\delta\hat{T}\,|\,n\ell\rangle=-\frac{1}{2mc^2}\langle n\ell\,|\,(\hat{H}_0+Ze^2/r)^2\,|\,n\ell\rangle$$

$$\Delta E_T=-\frac{1}{2mc^2}\left(E_{n\ell}^2+2E_{n\ell}Ze^2<1/r>+Z^2e^4\langle 1/r^2\rangle\right) \qquad E_{n\ell}=-Z^2Ry/n^2$$

$$\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle=\int R_{n\ell}^2(r)rdr=\frac{Z}{n^2a_0},\quad \left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle=\int R_{n\ell}^2(r)dr=\frac{Z^2}{n^3a_0^2(\ell+1/2)}$$

$$\Delta E_T=\frac{\alpha^2Z^2}{n}E_{n\ell}\left(\frac{1}{\ell+1/2}-\frac{3}{4n}\right)$$

Спин-орбитальное взаимодействие



$$\mathbf{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0}\frac{\mathbf{r}}{r^3} \qquad \mathbf{B} = -\frac{1}{c^2}\mathbf{v}\times\mathbf{E}$$

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} \qquad \Delta E = \frac{g_s \mu_b}{\hbar}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}$$

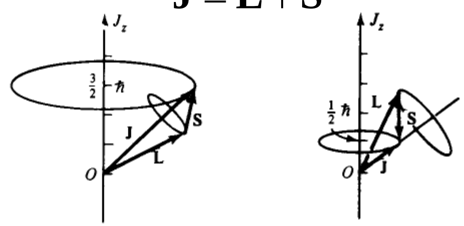
С учетом поправки Томаса - Френкеля

$$\Delta E = \frac{1}{2}\frac{g_s \mu_b}{\hbar}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{r}\times m\mathbf{v} = -m\mathbf{v}\times\mathbf{r}$$

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2m^2c^2}\frac{1}{r^3}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L} \qquad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \qquad \hat{V}_{ls} = A\frac{1}{r^3}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$



$j = l + \frac{1}{2}, \qquad j = l - \frac{1}{2}$

$$\Delta E_{ls} = A\hbar^2\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$$

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle = \int\frac{1}{r}R_{nl}^2(r)dr \qquad \left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle = \frac{Z^3}{n^3 a_0^3 \ell(\ell+1)(\ell+1/2)}$$

В базисе состояний $|n,l,j,m_j\rangle$

$$\hat{J}^2|n,l,j,m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1)|n,l,j,m_j\rangle$$

$$\hat{L}^2|n,l,j,m_j\rangle = \hbar^2 l(l+1)|n,l,j,m_j\rangle$$

$$\hat{S}^2|n,l,j,m_j\rangle = \hbar^2 s(s+1)|n,l,j,m_j\rangle$$

$$\Delta E_{\ell s} = \begin{cases} -\dfrac{\alpha^2 Z^2}{n}E_{n\ell}\cdot\dfrac{1}{2(\ell+1/2)(\ell+1)}, & j = \ell + 1/2, \\ \dfrac{\alpha^2 Z^2}{n}E_{n\ell}\cdot\dfrac{1}{2\ell(\ell+1/2)}, & j = \ell - 1/2. \end{cases}$$

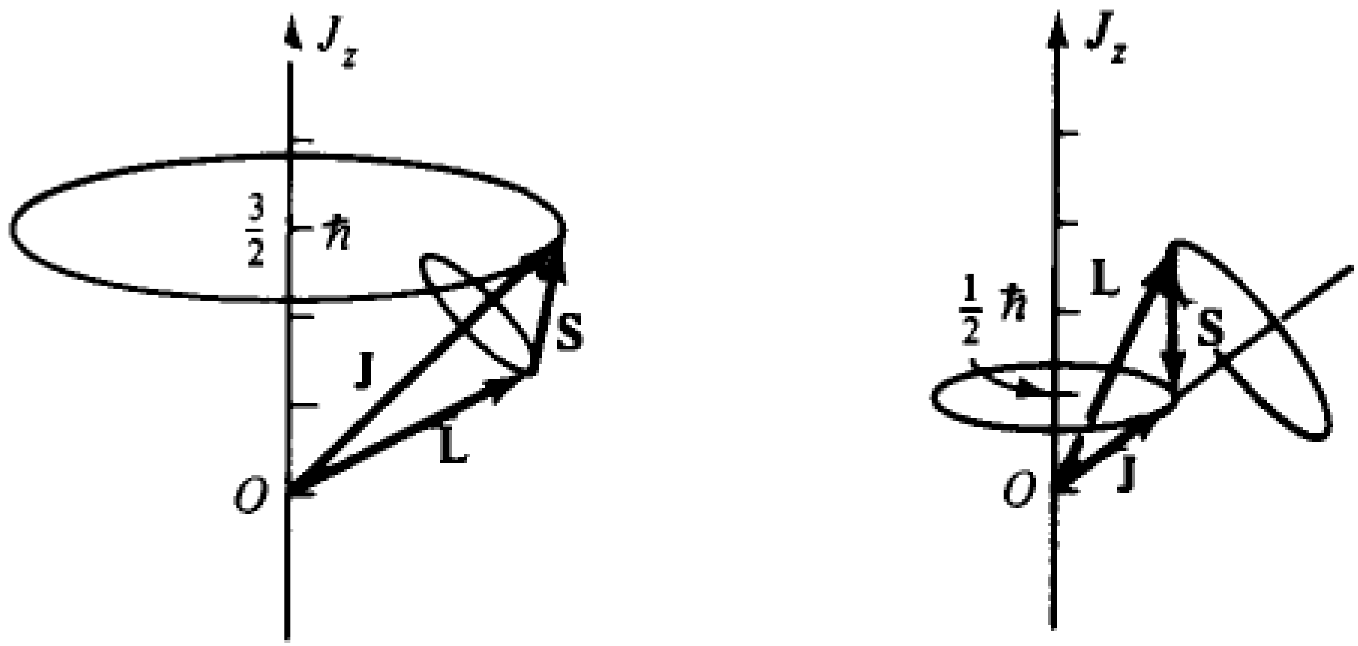
Формула Дирака

$$\boxed{\Delta E_{n\ell} = \Delta E_T + \Delta E_{\ell s} = -\frac{\alpha^2 Z^4 Ry}{n^3}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right)}$$

Полный момент импульса электрона

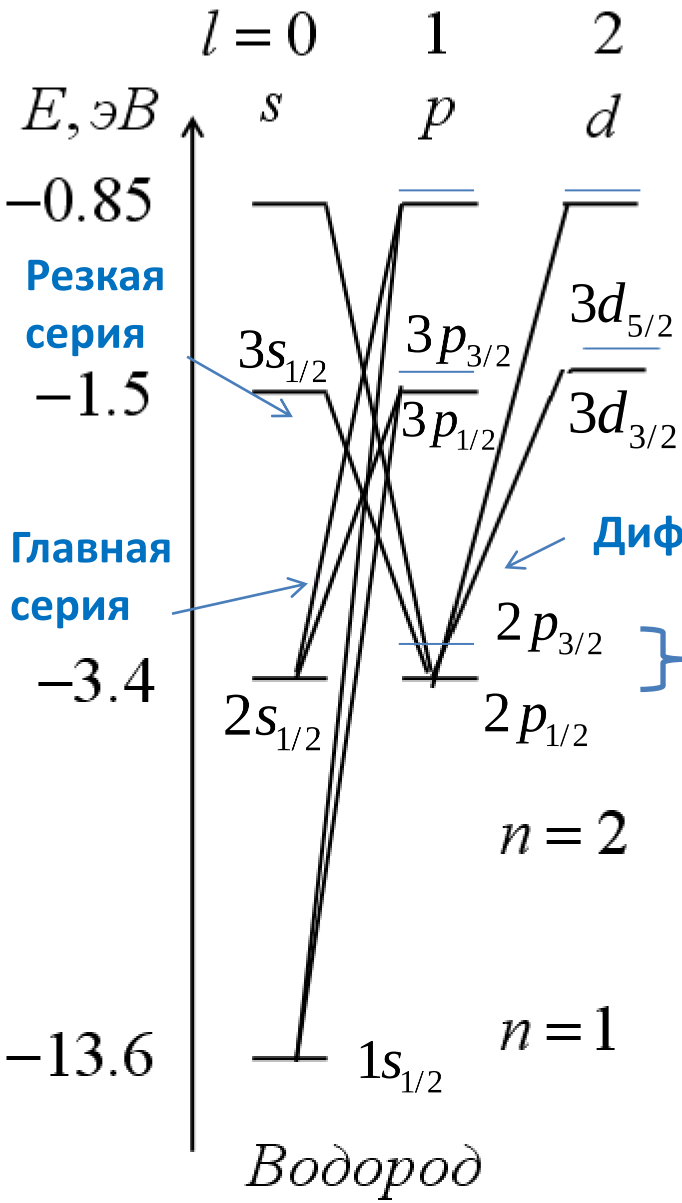
$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

$$j = l + \tfrac{1}{2}, \qquad j = l - \tfrac{1}{2}$$



Сложение моментов $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$ в случае l=1

Тонкая структура линий водорода



$n = 4$

$n = 3$

$$E = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n}\right)\right]$$

Формула Дирака

$j = l + 1/2, l - 1/2$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Постоянная тонкой структуры

μ **Приведенная масса**

$$\Delta E = \frac{\alpha^2}{16} Ry \approx 4.5\cdot 10^{-5}$$

Обозначения nl_j

Релятивистские эффекты (в т.ч. спин – орбитальное взаимодействие) приводят к расщеплению уровней.

Уровни с одинаковыми *n, j* совпадают: $2s_{1/2}$ $2p_{1/2}$ **и т.п.**

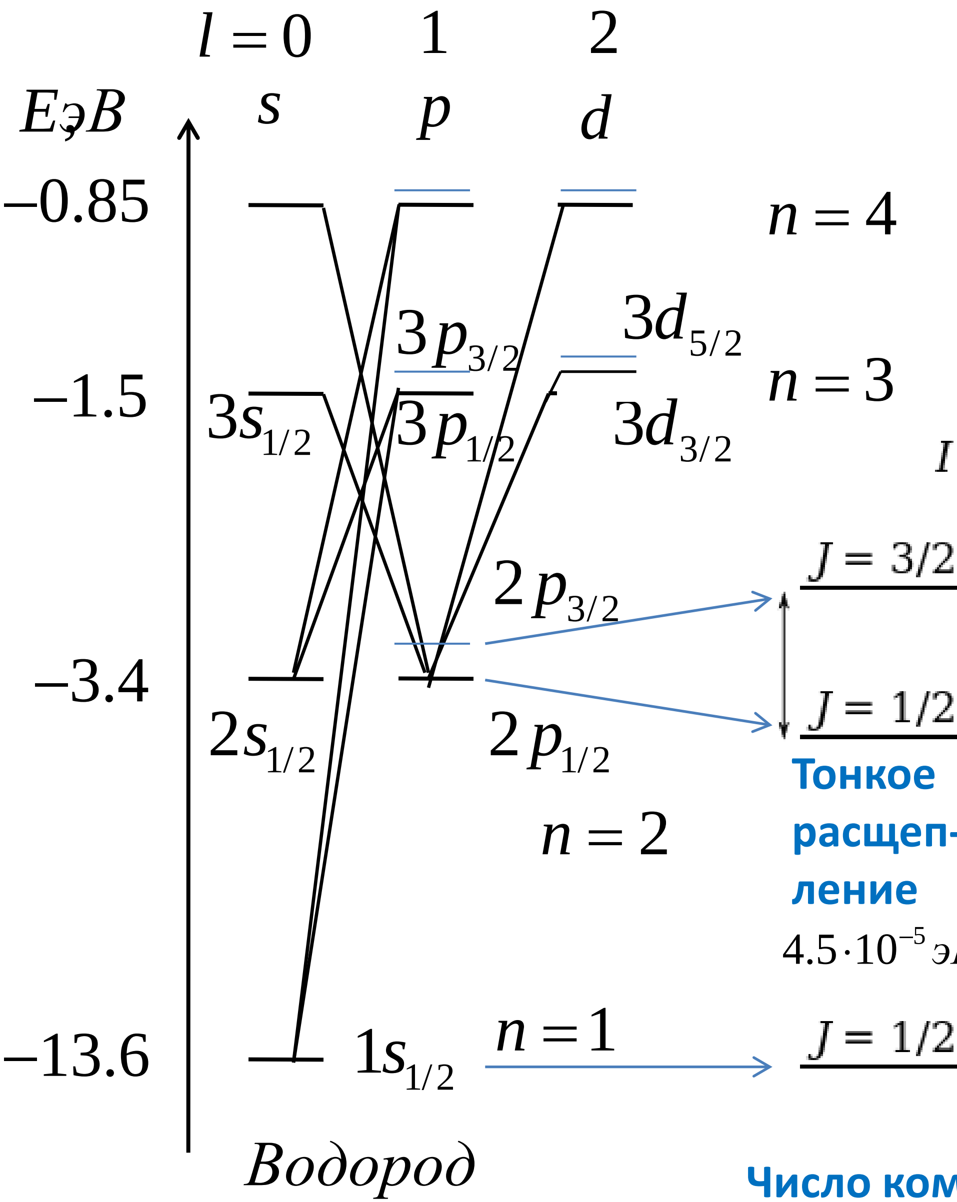
Правило отбора

$$\Delta l = \pm 1$$

Правило отбора

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

Сверхтонкая структура линий водорода



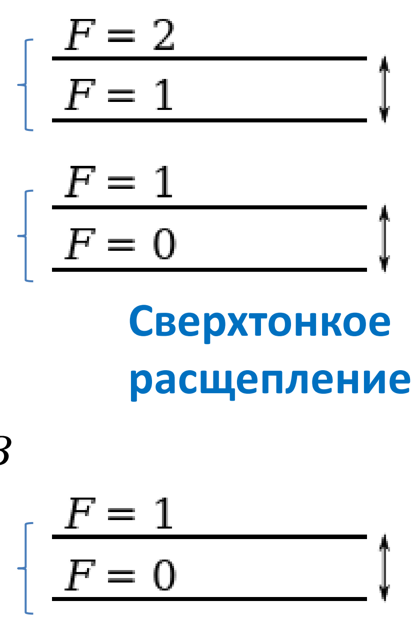
Взаимодействие магнитного момента электрона с магнитным моментом ядра (обусловленным ядерным спином) приводит к сверхтонкому расщеплению

$$\boxed{\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}}$$

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$$

Ядерный магнетон

$I = 1/2$



$$\Delta E \sim \frac{\mu_B \mu_N}{a_0^3}$$

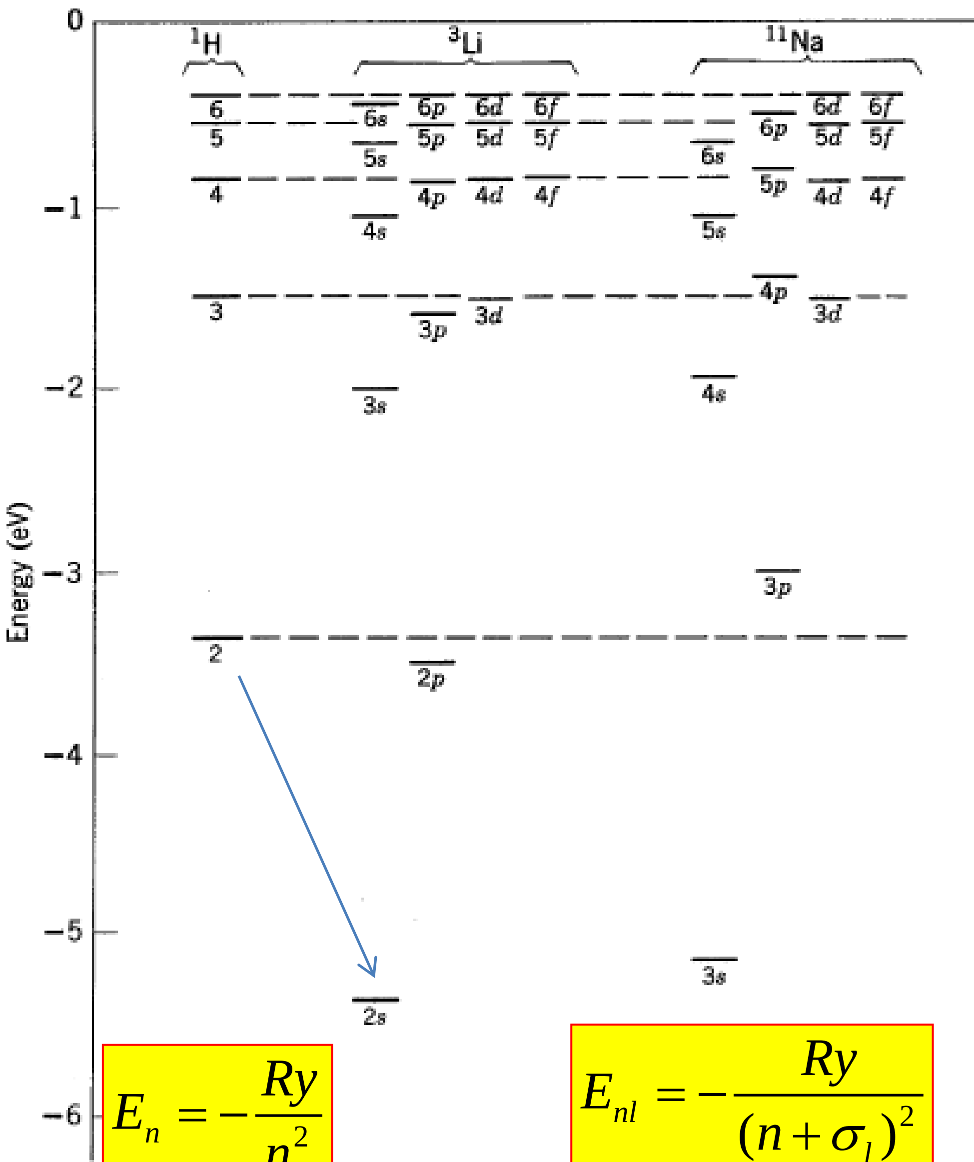
ΔE эВ 10^{-6}

для H

$$\Delta\lambda = 21 \text{см}$$

Число компонент = min (2J+1, 2I+1)

Спектры щелочных металлов



$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}$$

$$E_{nl} = -\frac{Ry}{(n+\sigma_l)^2}$$

Уровни энергии водорода, лития и натрия

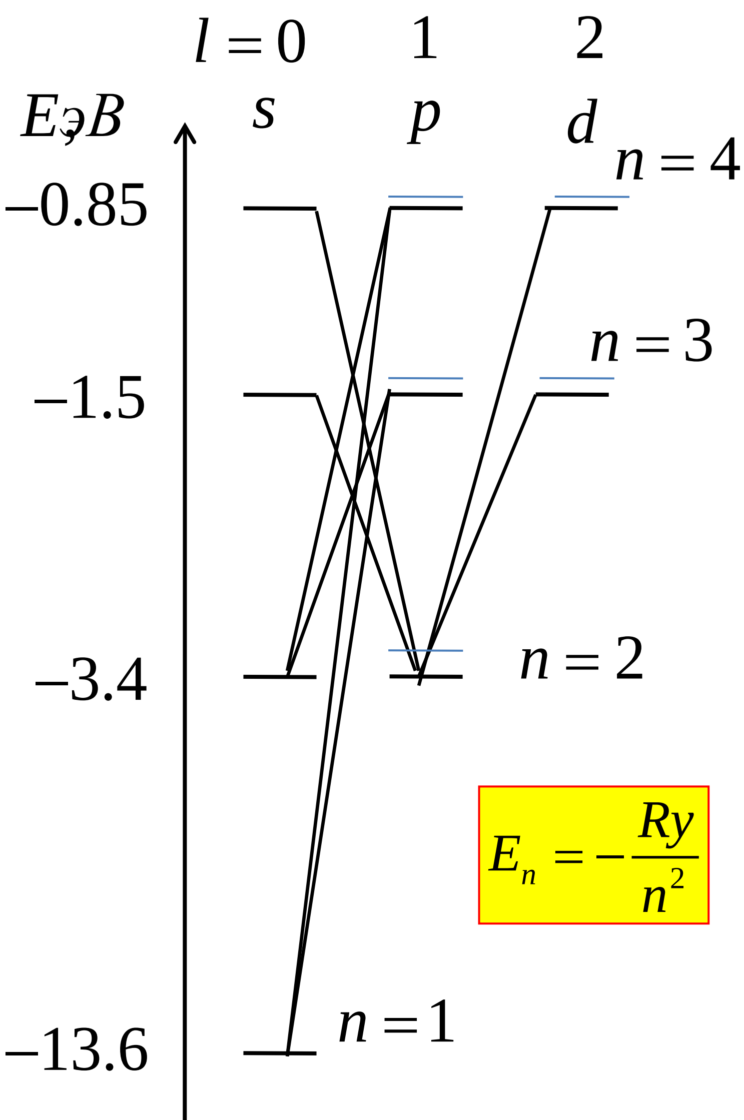
По сравнению с атомом водорода, в щелочных металлах для данного *n* энергия меньше при малых l т.к. электрон находится ближе к ядру, где экранировка меньше. Например, основное состояние лития 2s ниже на 2 эВ. При увеличении *n* электрон удаляется от ядра и уровни энергии мало отличаются от уровней Н.

Валентный электрон, искажает распределение зарядов и электрическое поле остова. В первом приближении поле остова можно рассматривать как наложение поля точечного заряда Ze и поля точечного диполя, приводящее к изменению центробежного потенциала:

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - C\frac{Z_a e^2}{r^2} = \frac{\hbar^2 l^*(l^*+1)}{2mr^2}$$

В результате, к *n* добавляется σ_l - Ридберговская поправка (отрицательная), зависящая от *n*, l. Часто эту поправку вычитают из *n*, и называют "квантовый дефект" (положительный).

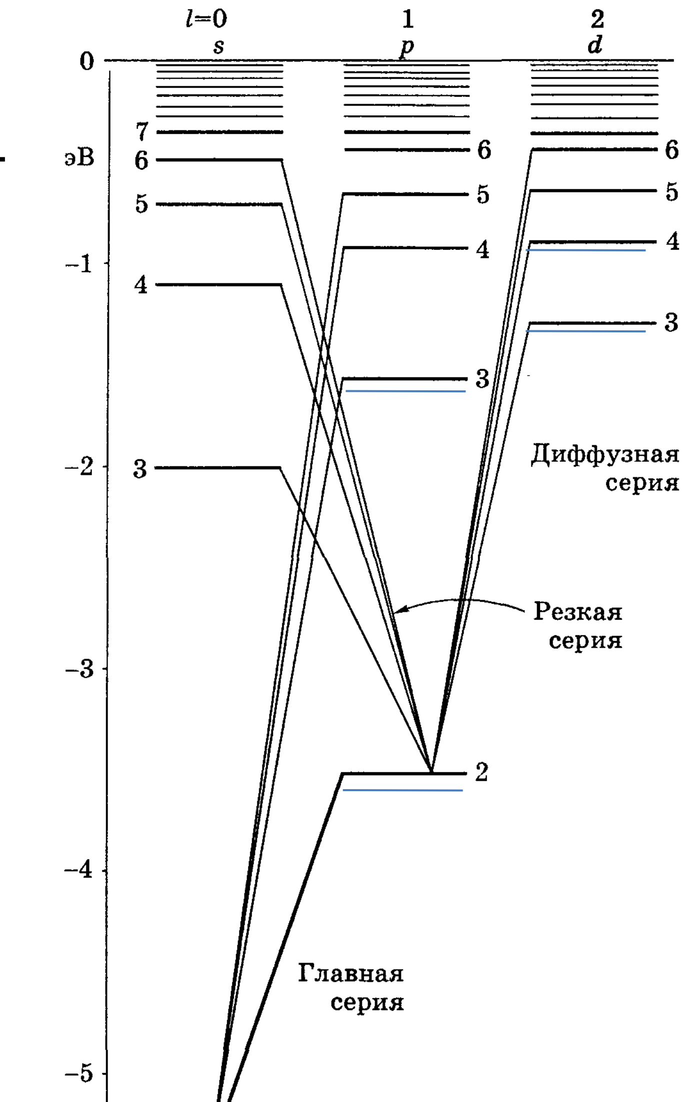
Спектры водородоподобных атомов



Водород

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}$$

Тонкая структура линий Li



Литий ³Li

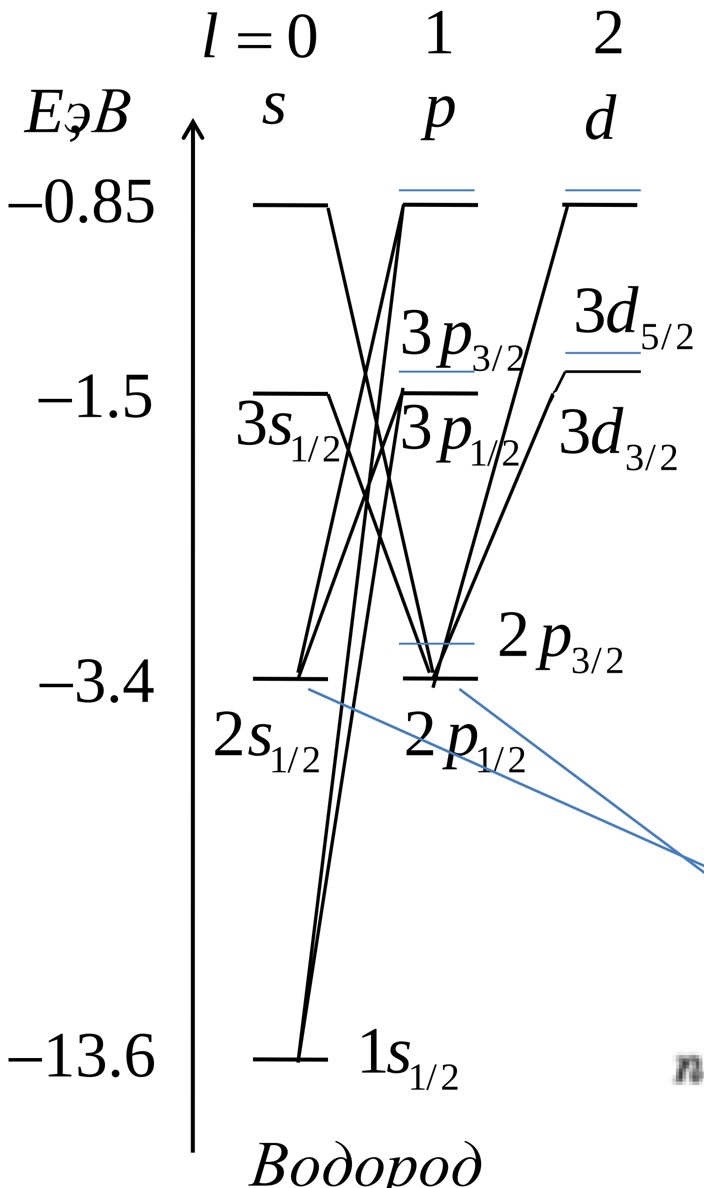
В спектрах атомов с одним оптическим электроном наблюдаются спектральные серии и тонкое расщепление линий, аналогичные наблюдаемым в спектрах атома водорода.

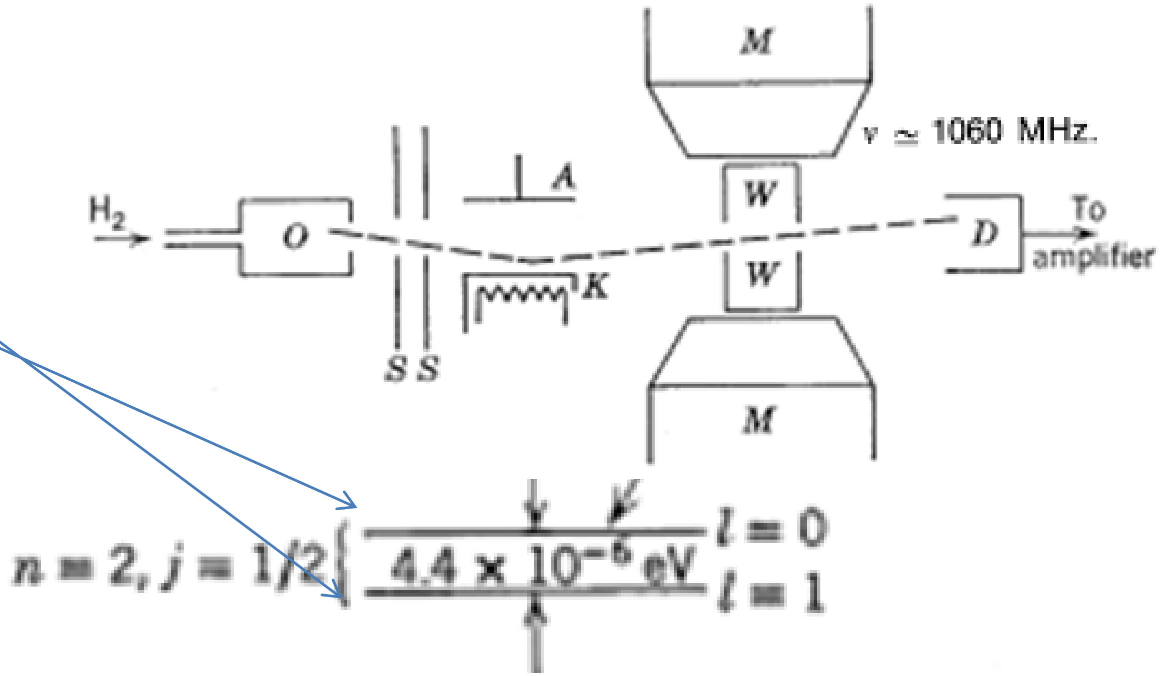
$$E_{nl} = -\frac{Ry}{(n+\sigma_l)^2}$$

Лэмбовский сдвиг

$$E = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right)\right]$$

По формуле Дирака уровни с одинаковыми *n, j* совпадают: $E_{2s_{1/2}} = E_{2p_{1/2}}$. За счет взаимодействия с фотонным вакуумом, электрон хаотически отклоняется то в одну, то в другую сторону от ядра, что изменяет его энергию. Т.к. *s* -электрон в среднем находится в более сильном поле, для него это изменение больше, чем для *p*-электрона.





Уиллис Лэмб и Роберт Ризерфорд (1947)