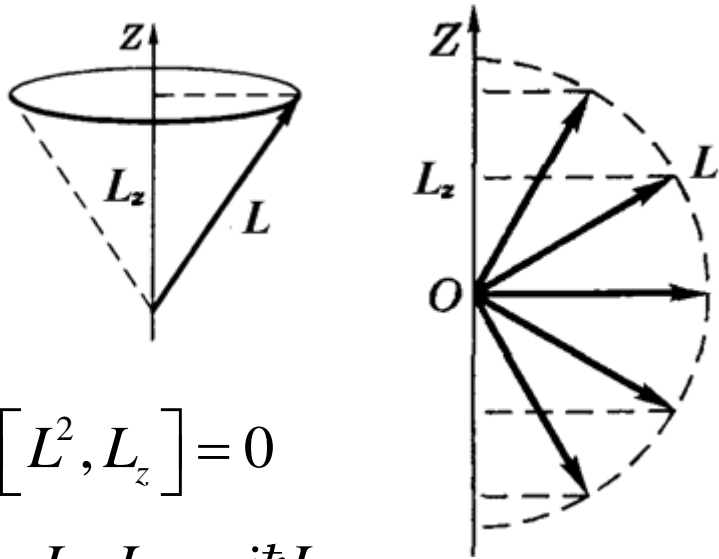


# Квантование момента импульса



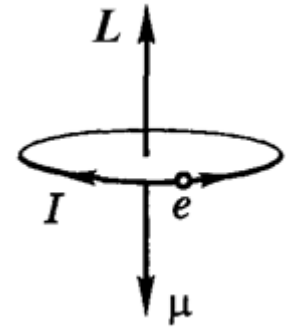
$$[L^2, L_z] = 0$$

$$L_z, L_x = i\hbar L_y$$

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

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  
 $\mathbf{L}$  сохраняется

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

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

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

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

Вращательное движение

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

$$x \rightarrow \varphi$$

$$p_x \rightarrow L_z$$

$$e^{i\frac{p_x}{\hbar}} \rightarrow e^{i\frac{L_z}{\hbar}\varphi}$$

Собственные значения  $L_z$

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

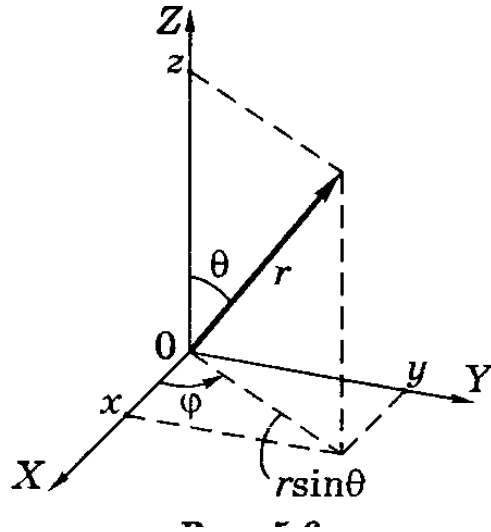
$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi = L_z \psi$$

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

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

В СИ:  $e^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$

# Квантование атома водорода



$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad \text{При } E < 0 \quad E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad \text{собств. функция } H$$

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

Собственные значения  $H$

Собственные значения  $L^2$

Собственные значения  $L_z$

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

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

$$L_z = m\hbar,$$

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

Главное квантовое число

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

(размер, энергия)

Орбитальное квантовое число

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

(форма)

Магнитное квантовое число

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

(ориентация)

Кратность вырождения

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1) = n^2$$

# Состояния электрона в атоме водорода

Квантовое число $l$	0	1	2	3	4	5
Символ состояния	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

*Пример:*                    1*s*;        2*s*, 2*p*;        3*s*, 3*p*, 3*d*;

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad - \text{собственная функция } H$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{l|m|}(\theta) \cdot e^{im\varphi} \quad - \text{собственная функция } L^2 \text{ и } L_z$$

*Пример:*

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

Состояние	$l,  m $	$\Theta_{l m }(\theta)$
<i>s</i>	0, 0	1
<i>p</i>	1, 0	$\cos \theta$
	1, 1	$\sin \theta$

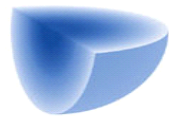
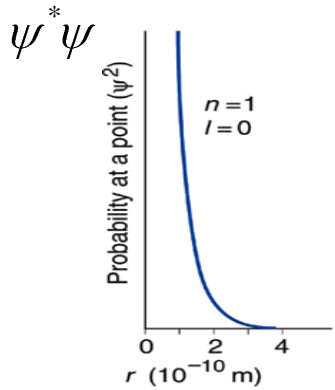
$$\rho = r/r_1$$

$r_1$  — боровский радиус

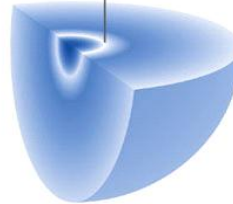
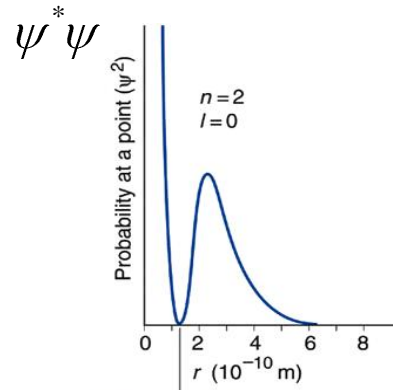
Вероятность найти электрон в элементе объема  $dV$                      $dP = \psi^* \psi dV$

Вероятность найти электрон на расстоянии от  $r$  до  $r+dr$                      $dP = \psi^* \psi 4\pi r^2 dr$

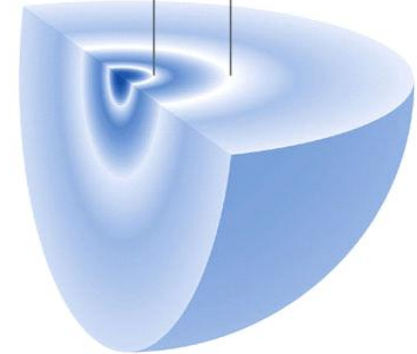
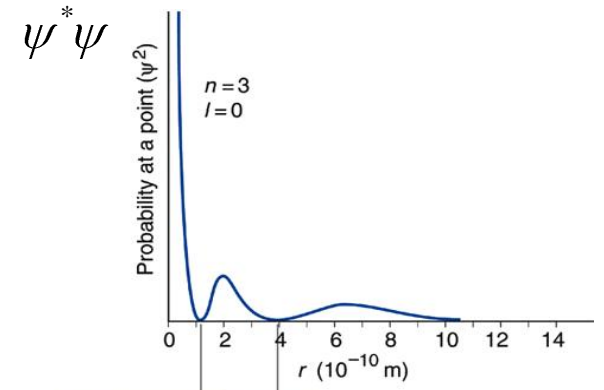
# Плотности вероятности для s-состояний электрона в атоме водорода



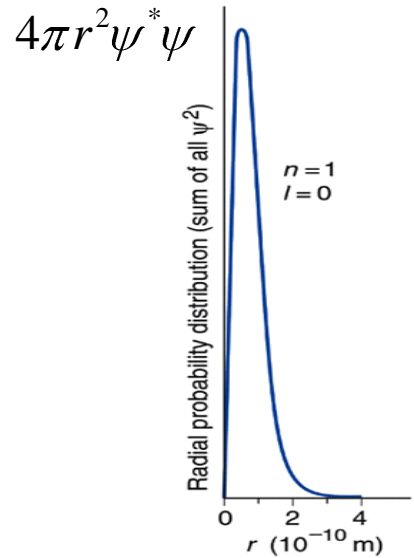
**1s**



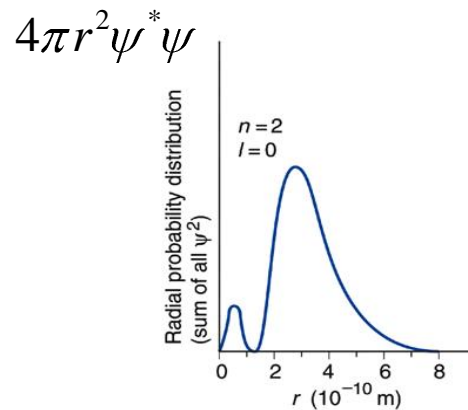
**2s**



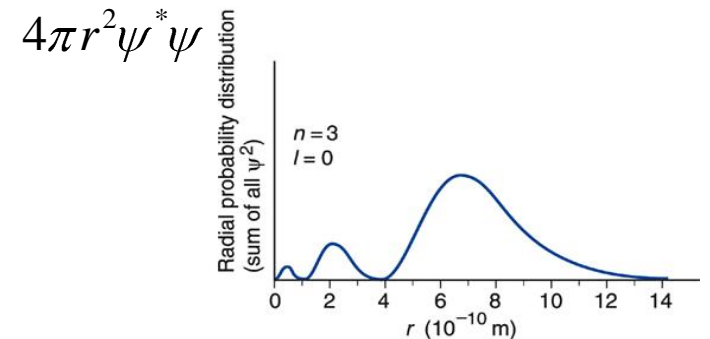
**3s**



**A 1s orbital**



**B 2s orbital**

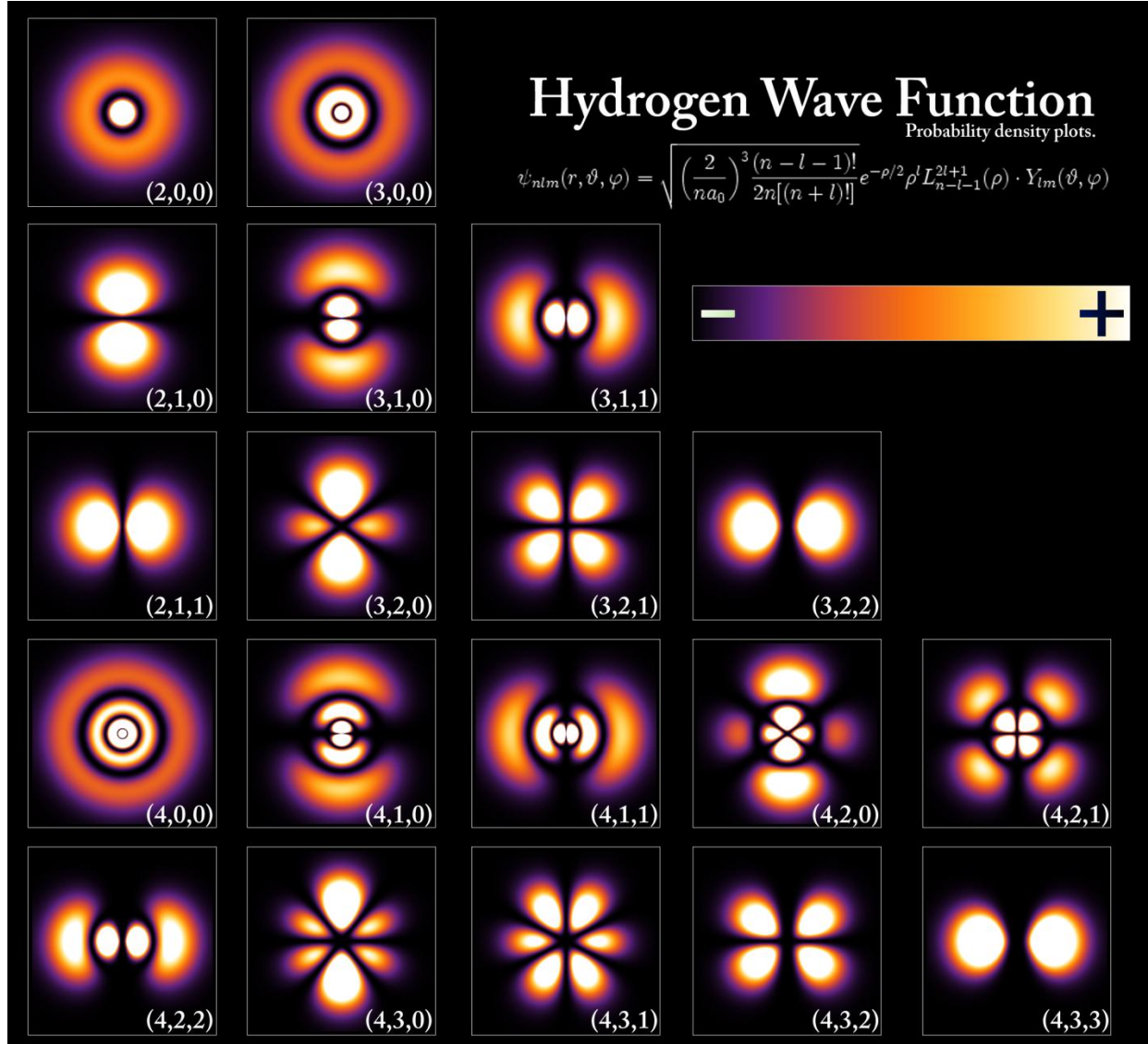


**C 3s orbital**

# Волновые функции атома водорода

Квантовые числа			Нормированная волновая функция
$n$	$l$	$m_l$	
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	$\pm 1$	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
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	$\pm 1$	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
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	$\pm 1$	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	$\pm 2$	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

# Волновые функции атома водорода

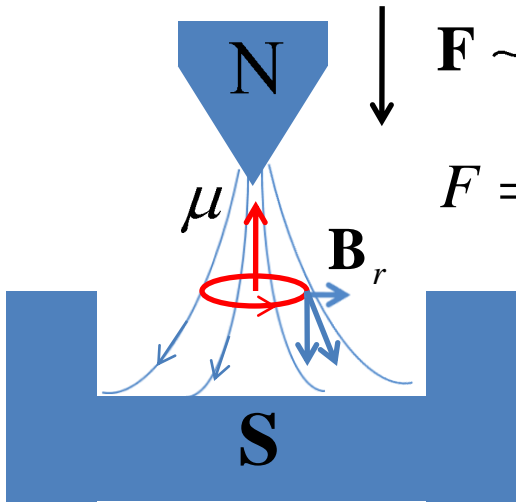
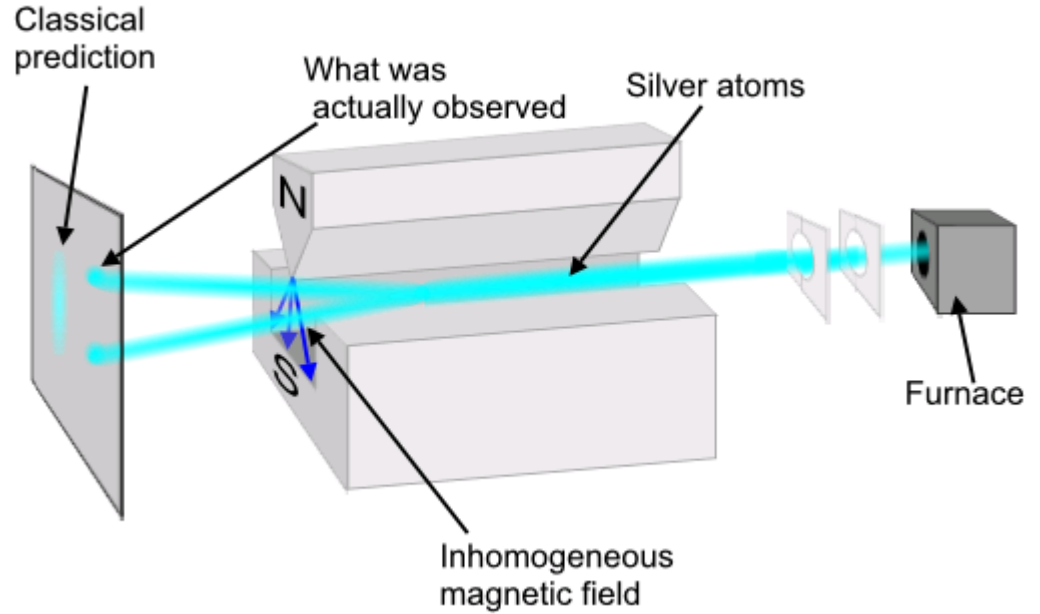


# Опыт Штерна-Герлаха



Отто Штерн    Вальтер Герлах

(1922)



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

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

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

$$\mu = \pm \mu_B$$

Удвоенный магнетизм!

Гиромангнитное отношение

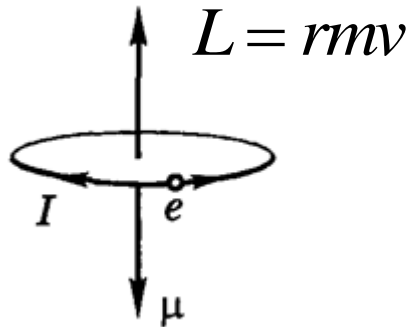
$$\frac{\mu_{sz}}{S_z} = \frac{e}{m}$$

Вместо

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

# Спин электрона

## Орбитальный момент



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

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

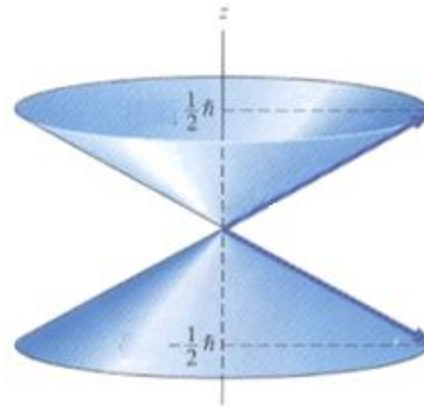
$$\mu_l = -\mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

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

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

## Собственный момент – спин

(Гаудсмит и Уленбек (1925))



Спиновое квантовое число  $s$

$S$  Электрон:  $s = \frac{1}{2}$

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

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

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

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

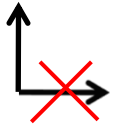
$$\mu_{sz} = -2\mu_B m_s \quad m_s = s, s-1, \dots, -s$$

Электрон:  $\mu_{sz} = \pm \mu_B$

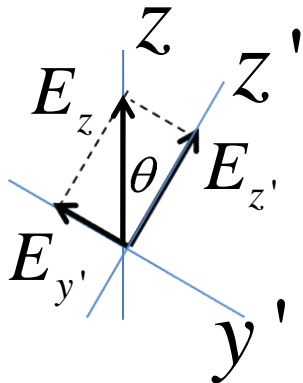


# Оптическая аналогия опыта Штерна-Герлаха

Поляризатор пропускает фотоны с проекцией  $E \uparrow$  и задерживает с  $\rightarrow$ .



$P_z$  - вероятность найти фотон в состоянии  $E_z$



$$P_z \sim E_z^2$$

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

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

Вероятность пройти прибор Z и Z'

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

$\Rightarrow$

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

Магнит ШГ пропускает атомы с проекцией  $\mu \uparrow$  и задерживает с  $\downarrow$



Магнит ШГ ведет себя как поляризатор, если в формулы оптики подставить  $\theta/2$

# Полный момент импульса электрона

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

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$
$$L_z = \hbar m_l \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)} \quad s = \frac{1}{2}$$
$$S_z = \hbar m_s \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$J = \hbar\sqrt{j(j+1)} \quad j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}$$
$$J_z = \hbar m_j \quad m_j = j, j-1, \dots, -j$$

## Спектральные обозначения

$${}^{\nu}L_j \quad {}^2S_{1/2}; {}^2P_{1/2}; {}^2P_{3/2} \dots$$

$\nu = 2s + 1$  – мультиплетность

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

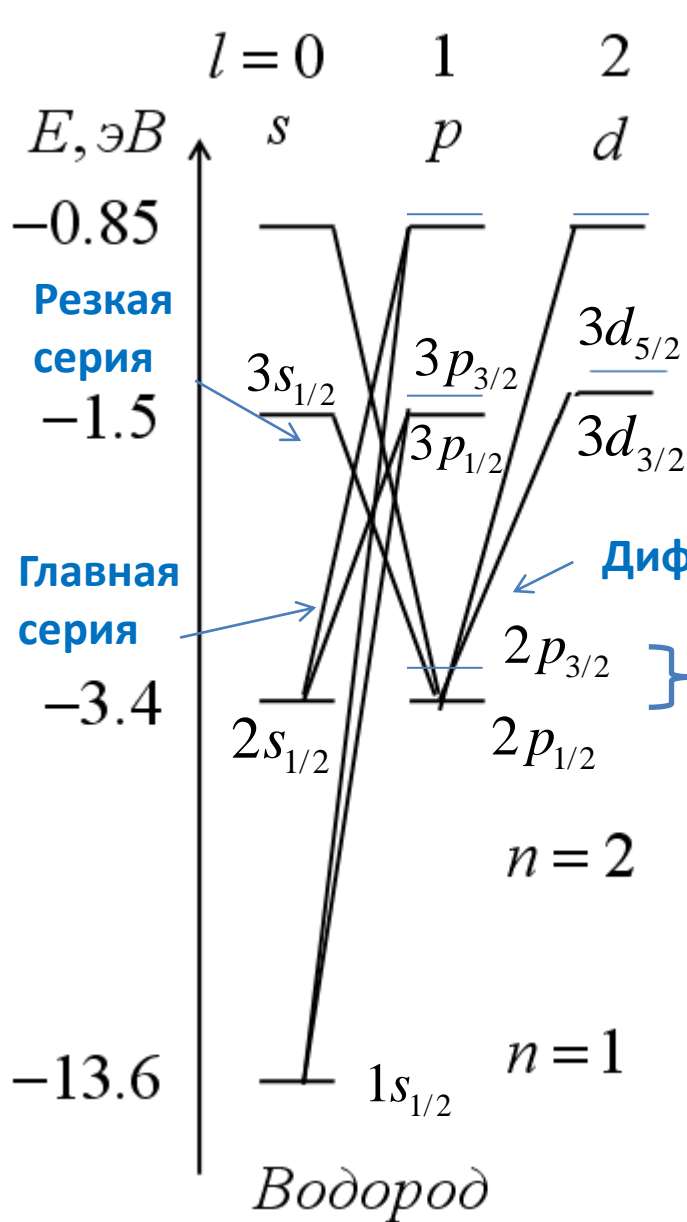
*Правило отбора*

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

*Правило отбора*

$$\Delta l = \pm 1$$

# Тонкая структура линий водорода



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.

Магнитные моменты:

орбитальный

спиновый

$$\vec{\mu}_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

Энергия взаимодействия

$$E_{fs} \sim \frac{\vec{\mu}_l \vec{\mu}_s}{r^3}$$

$$\mu_l \cong \mu_s \cong \mu_B$$

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

Обозначения

$$nl_j$$

Правила отбора

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

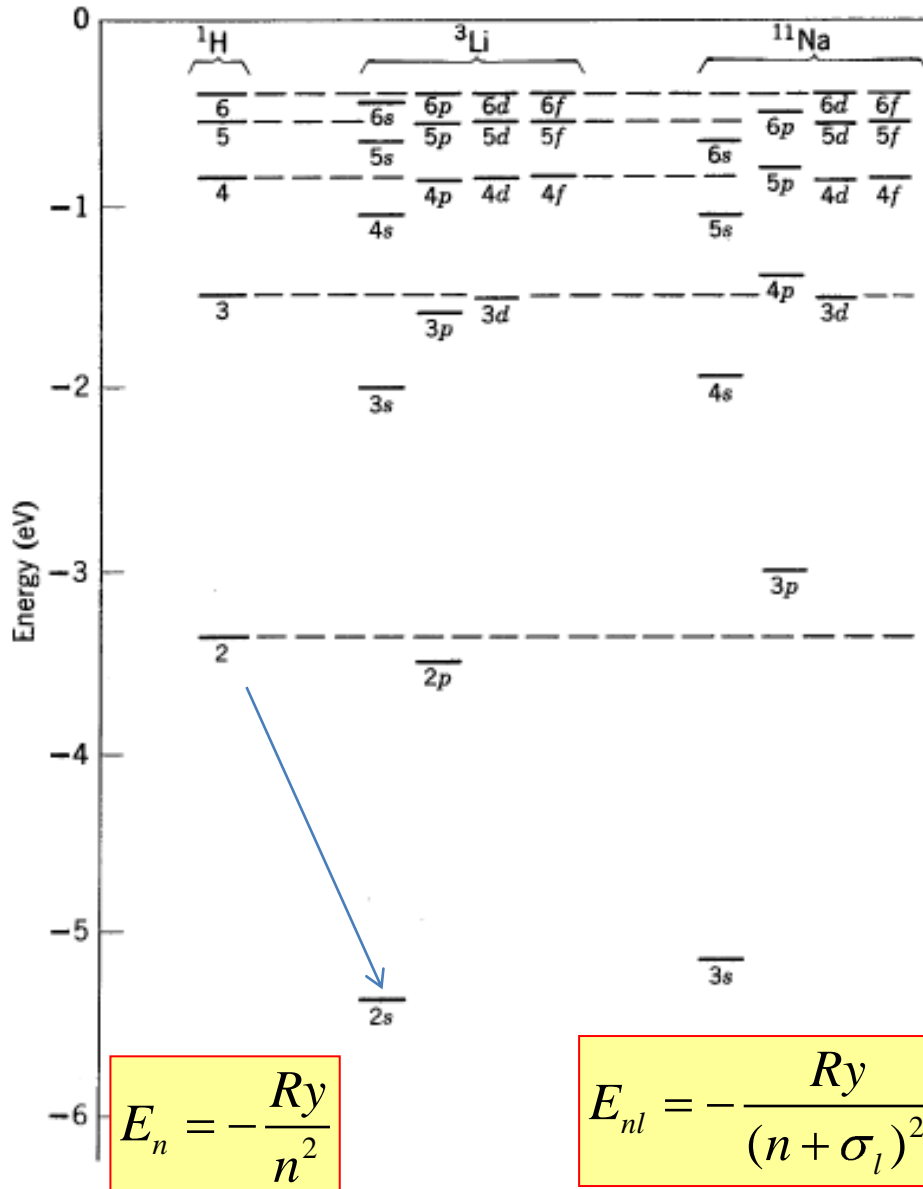
$$E_{fs} \cong \frac{\mu_B^2}{a_0^3} \cong \frac{1}{2} \alpha^2 Ry$$

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

Постоянная тонкой структуры

Водород

# Спектры водородоподобных атомов



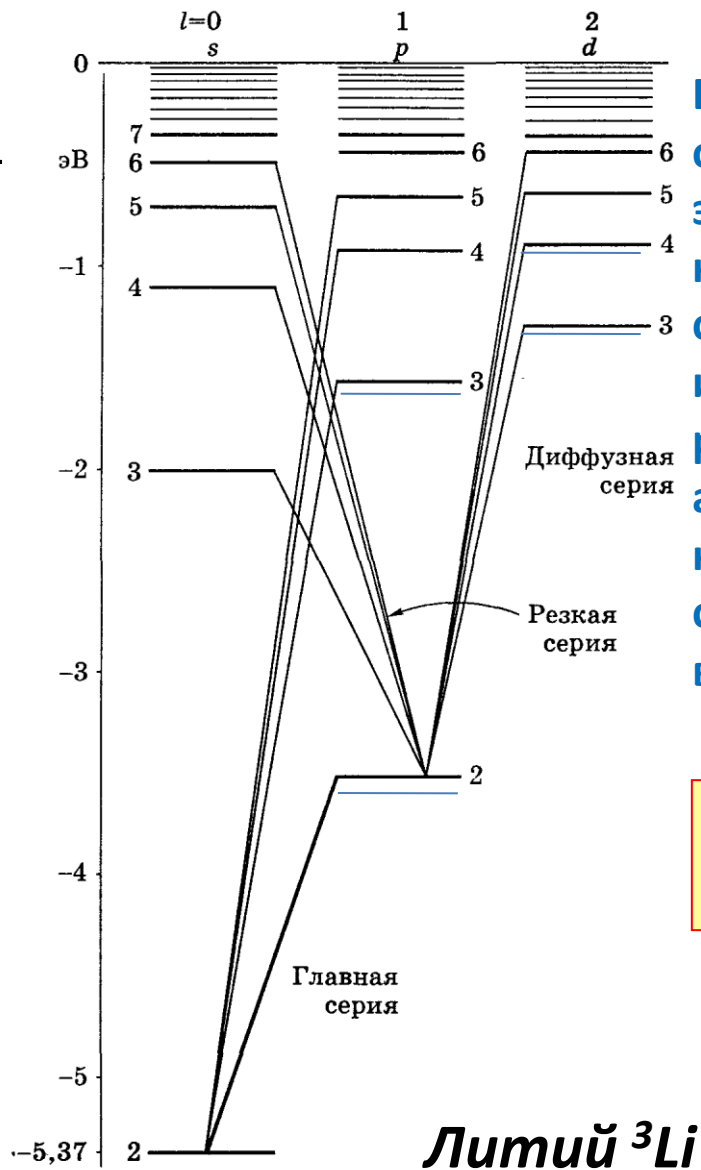
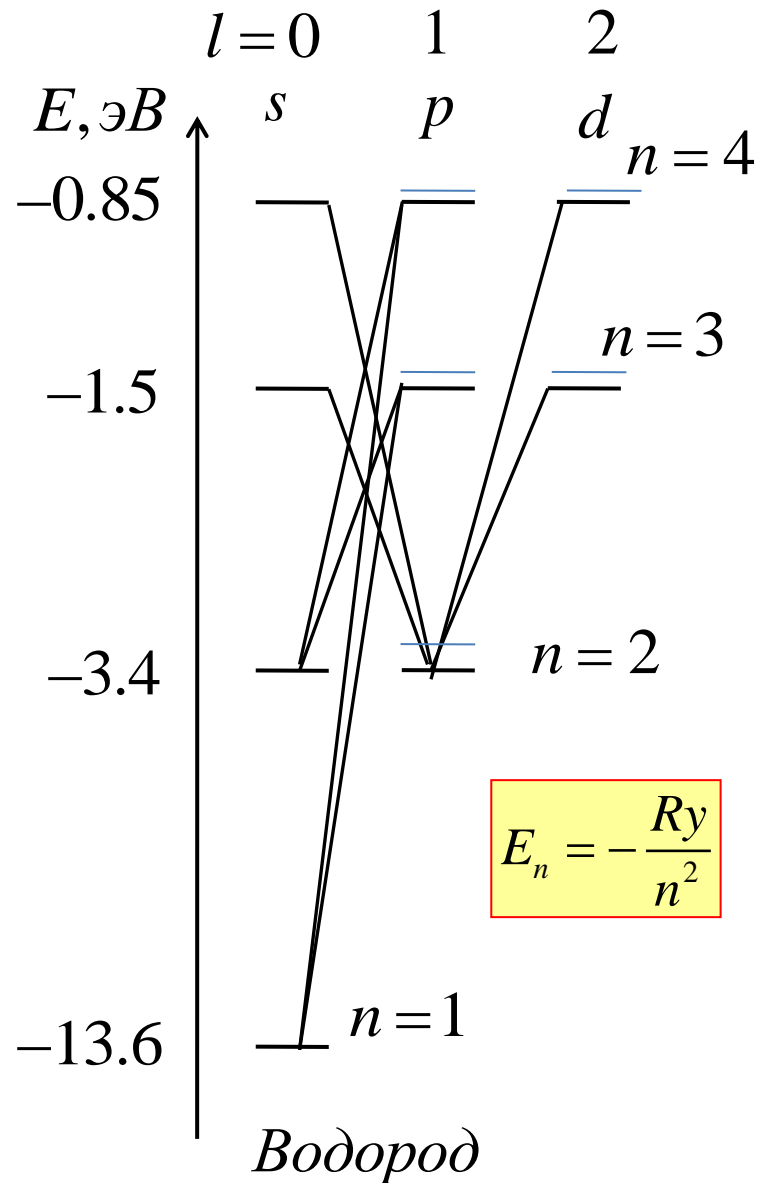
По сравнению с атомом водорода, в щелочных металлах для данного  $n$  энергия меньше при малых  $l$  т.к. электрон находится ближе к ядру, где экранировка меньше. Например, основное состояние лития  $2s$  ниже на 2 эВ. При увеличении  $n$  электрон удаляется от ядра и уровни энергии мало отличаются от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

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

Уровни энергии водорода лития и натрия

# Спектры водородоподобных атомов

Тонкая структура линий Li



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

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

# Принцип запрета Паули



Вольфганг Паули  
(1940)

**В любом квантовом состоянии  
не может находиться  
более одного электрона**

Нобелевская премия по физике  
(1945)

Заполнение электронных оболочек (слоев)

Кратность вырождения  $N = 2n^2$

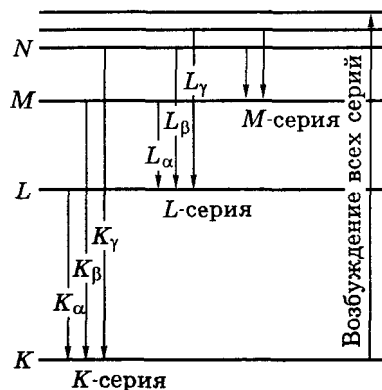
Оболочка	K		L			M								
Подоболочка (n, l)	1s	2s	2p		3s	3p		3d						
$m_l$	0	0	+1	0	-1	0	+1	0	-1	+2	+1	0	-1	-2
$m_s$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Число электронов	2	2	6			2	6		10					

$R$  — постоянная Ридберга ( $2,07 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$ )

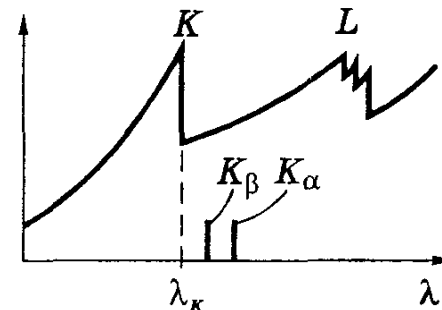
Полностью заполненные оболочки (замкнутые)

$$L = 0 \quad S = 0 \quad J = 0$$

Характеристические рентгеновские спектры

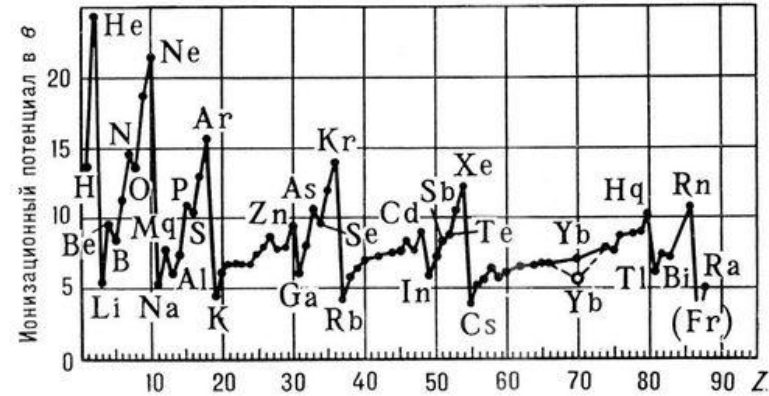


Полосы поглощения



# Периодическая таблица Д.И.Менделеева

Элемент Z	L			M			N		Основной терм
	K 1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	
1 H	1	—	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$
2 He	2	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$
3 Li	2	1	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$
4 Be	2	2	—	—	—	—	—	—	$1S_0$
5 B	2	2	1	—	—	—	—	—	$2P_{1/2}$
6 C	2	2	2	—	—	—	—	—	$3P_0$
7 N	2	2	3	—	—	—	—	—	$4S_{3/2}$
8 O	2	2	4	—	—	—	—	—	$3P_2$
9 F	2	2	5	—	—	—	—	—	$2P_{3/2}$
10 Ne	2	2	6	—	—	—	—	—	$1S_0$
11 Na	2	2	6	1	—	—	—	—	$2S_{1/2}$
12 Mg	2	2	6	2	—	—	—	—	$1S_0$
13 Al	2	2	6	2	1	—	—	—	$2P_{1/2}$
14 Si	2	2	6	2	2	—	—	—	$3P_0$
15 P	2	2	6	2	3	—	—	—	$4S_{3/2}$
16 S	2	2	6	2	4	—	—	—	$3P_2$
17 Cl	2	2	6	2	5	—	—	—	$2P_{3/2}$
18 Ar	2	2	6	2	6	—	—	—	$1S_0$
19 K	2	2	6	2	6	—	1	—	$2S_{1/2}$
20 Ca	2	2	6	2	6	—	2	—	$1S_0$
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2	—	$2D_{3/2}$
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2	—	$3F_2$



## Ионизационные потенциалы атомов.



Минимальной энергией обладают конфигурации с наибольшим спином и орбитальным моментом

“Правило”  $(n+l)$  : Заполнение оболочек происходит в порядке возрастания суммы  $(n+l)$

# Спектры рентгеновского излучения

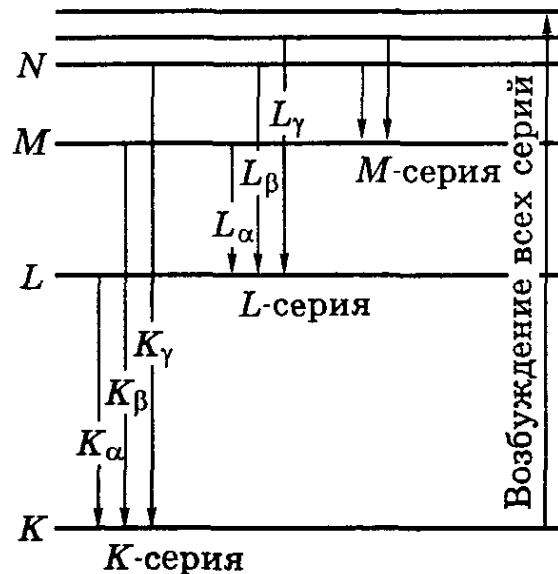
## Заполнение электронных оболочек (слоев)

Оболочка	K		L			M								
Подоболочка (n, l)	1s	2s	2p		3s	3p		3d						
$m_l$	0	0	+1	0	-1	0	+1	0	-1	+2	+1	0	-1	-2
$m_s$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Число электронов	2	2	6		2	6		10						

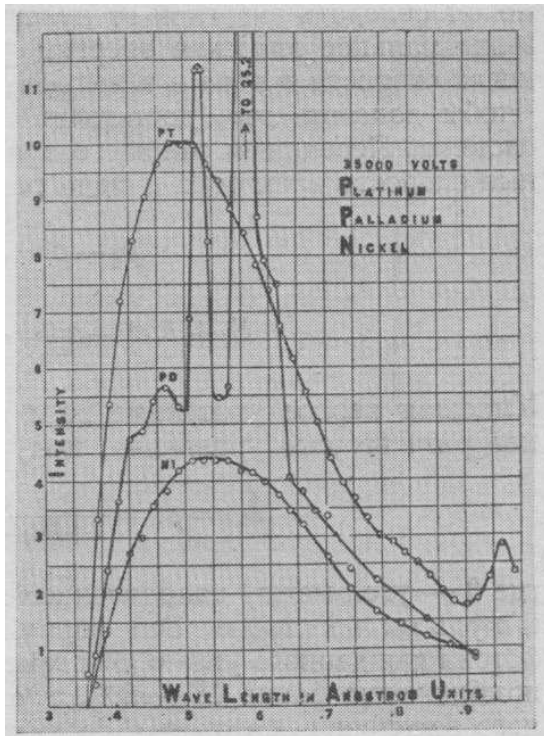
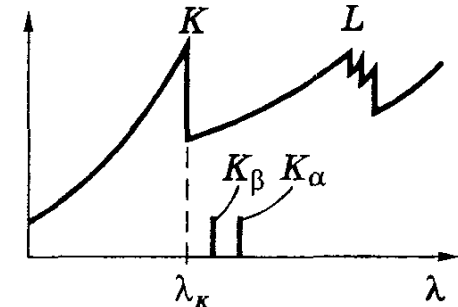
## Полностью заполненные оболочки (замкнутые)

$$L = 0 \quad S = 0 \quad J = 0$$

## Характеристические рентгеновские спектры



## Полосы поглощения



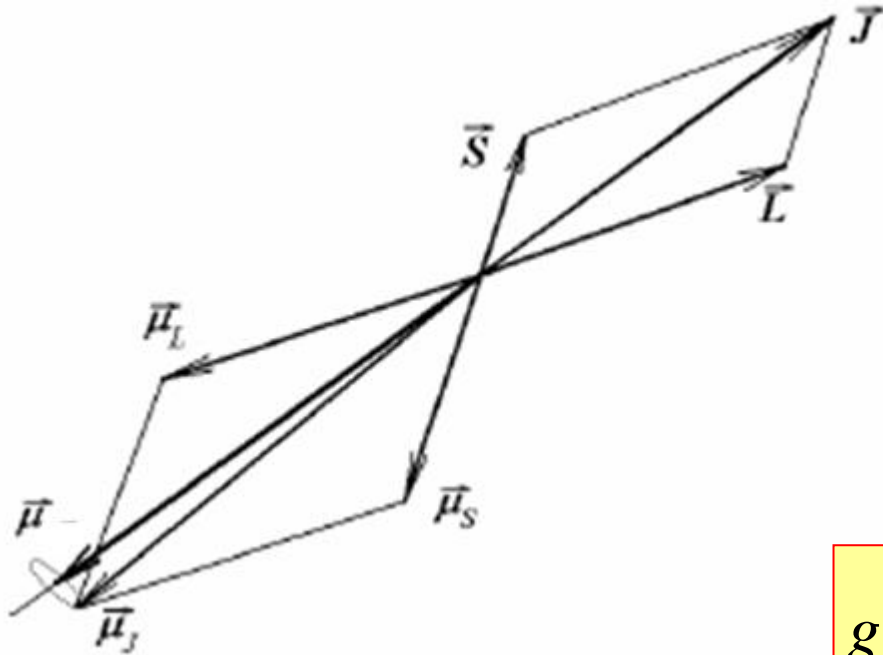
Ulrey C. T., Experimental Investigation of the Energy in the Continuous X-Ray Spectra of Certain Elements, Phys. Rev. 11, 401 (1918).

## Формула Мозли:

$$\Delta E = 13.6 \frac{3}{4} (Z - 1)^2$$



# Атом в магнитном поле



Ориентация векторов механического и магнитного моментов электронной оболочки атома

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

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

$$g = -\frac{1}{\mu_B} \frac{(\vec{\mu}_J \vec{J})}{J^2} = 1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2}$$

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Множитель Ланде (g-фактор)

$$\vec{\mu} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$$

$$\mu = g \mu_B \sqrt{J(J+1)}$$

Изменение энергии уровня в магнитном поле

$$\Delta E = g \mu_B B m_J$$