Майнор
“Мир глазами физиков“
2017-2019

Осень 2017
Квантовая физика 'для чайников'

Лекция 9:
Атомы и молекулы.

Полу-классическая модель Бора

$$2\pi r_n = n\lambda = \frac{nh}{p_n}$$

$$\frac{p_n^2}{m r_n} = k\frac{e^2}{r_n^2}$$

Применима только для “высоких” уровней,
для n=1 говорить о почти-классических орбитах
нельзя по соотношению неопределенностей

Но: правильно даёт масштабы энергий и длин и
описывает серии атома водорода и
характеристическое излучение

$$r_n = \frac{(n\hbar)^2}{k m e^2}$$

$$p_n = \frac{k m e^2}{n\hbar}$$

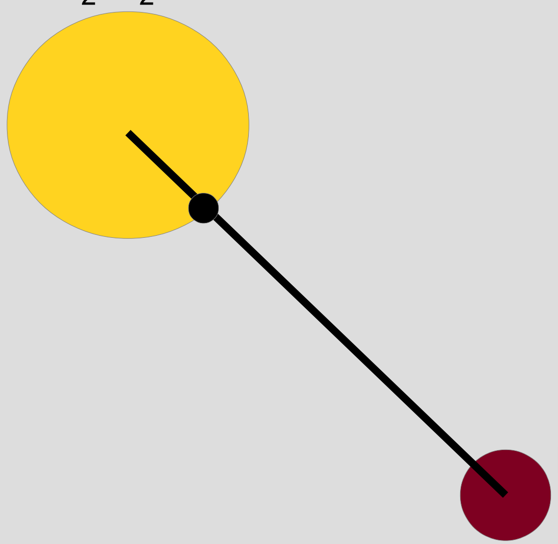
$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} - k\frac{e^2}{r_n} = -\frac{1}{2}\frac{k m e^4}{\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -Ry\frac{1}{n^2}$$

Правила квантования момента импульса

$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ нельзя измерить все три компоненты одновременоо!

- существует орбитальное квантовое число l, являющееся целым числом (может являться полуцелым числом для спина и полного механического момента), и равное максимальной проекции орбитального момента на выбранную ось;
- возможные проекции орбитального момента на выбранную ось пробегают значения от l до $-l$ с шагом 1 (всего $(2l+1)$ значение), эта проекция является ещё одним квантовым числом ;
- значение квадрата орбитального момента равно $l(l+1)$ (при этом $l(l+1)>l^2$, что соответствует тому, что одновременно с точно определенной проекцией на ось Z есть среднеквадратичное значение других проекций момента импульса).

Приведённая масса



$$r_{1,2} = \frac{m_{2,1}}{m_1 + m_2} r$$

$$\boxed{\begin{aligned} m_1 \omega^2 r_1 &= G \frac{m_1 m_2}{r^2} \\ m_2 \omega^2 r_2 &= G \frac{m_1 m_2}{r^2} \end{aligned}}$$

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \omega^2 r = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

сведено к задаче одного тела с приведённой массой

$$\boxed{\mu \omega^2 r = G \frac{m_1 m_2}{r^2}}$$

Приведённая масса в квантовой задаче

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1}+\frac{\hat{p}_2^2}{2m_2}+U(r_1-r_2)=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+U(x_1-x_2)$$

$$X_0=\frac{m_1x_1+m_2x_2}{m_1+m_2} \qquad x=x_1-x_2$$

$$\frac{\partial}{\partial x_1}=\frac{\partial}{\partial X_0}\times\frac{\partial X_0}{\partial x_1}+\frac{\partial}{\partial x}\times\frac{\partial x}{\partial x_1}=\frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial}{\partial X_0}+\frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}=\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X_0^2}+2\frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial X_0\partial x}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}=\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X_0^2}-2\frac{m_2}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial X_0\partial x}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Приведённая масса в квантовой зада

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1}+\frac{\hat{p}_2^2}{2m_2}+U(r_1-r_2)=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}\ldots$$

тоже сводится к свободному движению центра масс и движению частицы с приведённой массой

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\frac{\partial^2}{\partial X_0^2}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+U(x)$$

$$\Psi(X_{0,}x)=\phi(X_0)\xi(x)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}=\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X_0^2}+2\frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial X_0\partial x}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}=\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X_0^2}-2\frac{m_2}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial X_0\partial x}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Уравнение Шредингера для атома водорода

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-k\frac{e^2}{r}\right]\psi=E\,\psi$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\underbrace{\left[\frac{1}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial\psi}{\partial\Theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\Theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right]}_{\hat{l}^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+k\frac{e^2}{r}\right]\psi=0$$

$$\psi(r,\Theta,\phi)=R(r)\times f(\Theta,\phi)$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+k\frac{e^2}{r}+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0$$

Уравнение Шредингера для атома водорода

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\ldots\right.\right.$$

Значение энергии стационарного состояния может зависеть от орбитального квантового числа l, но точно не зависит от проекции момента .

При точном решении оказывается, что энергии всех состояний в атоме водорода могут быть описаны одним-единственным главным квантовым числом n

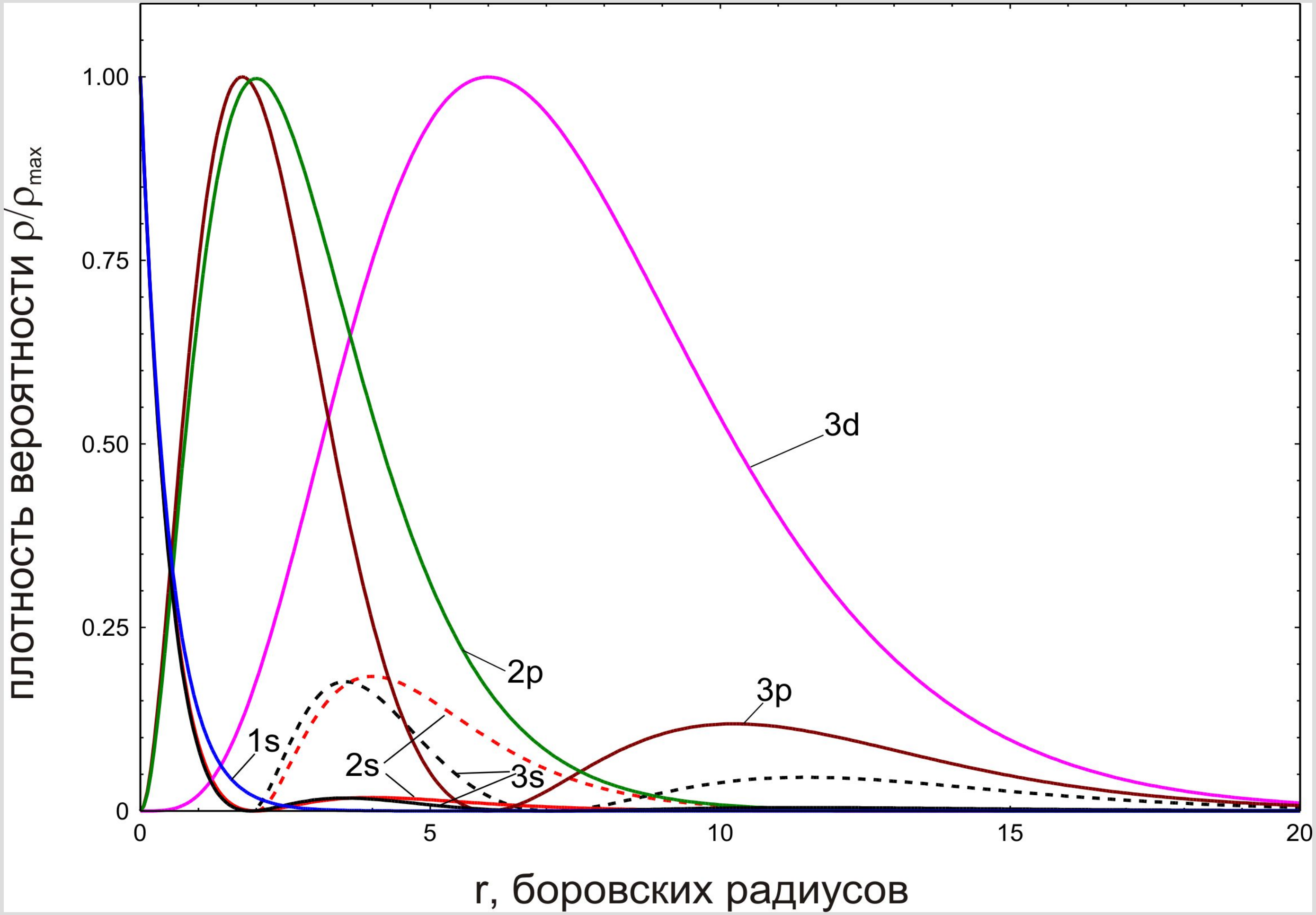
$$E_n = -Ry\frac{1}{n^2} \qquad l \le (n-1)$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\ldots 0$$

$$\psi(r,\Theta,\phi)=\ldots$$

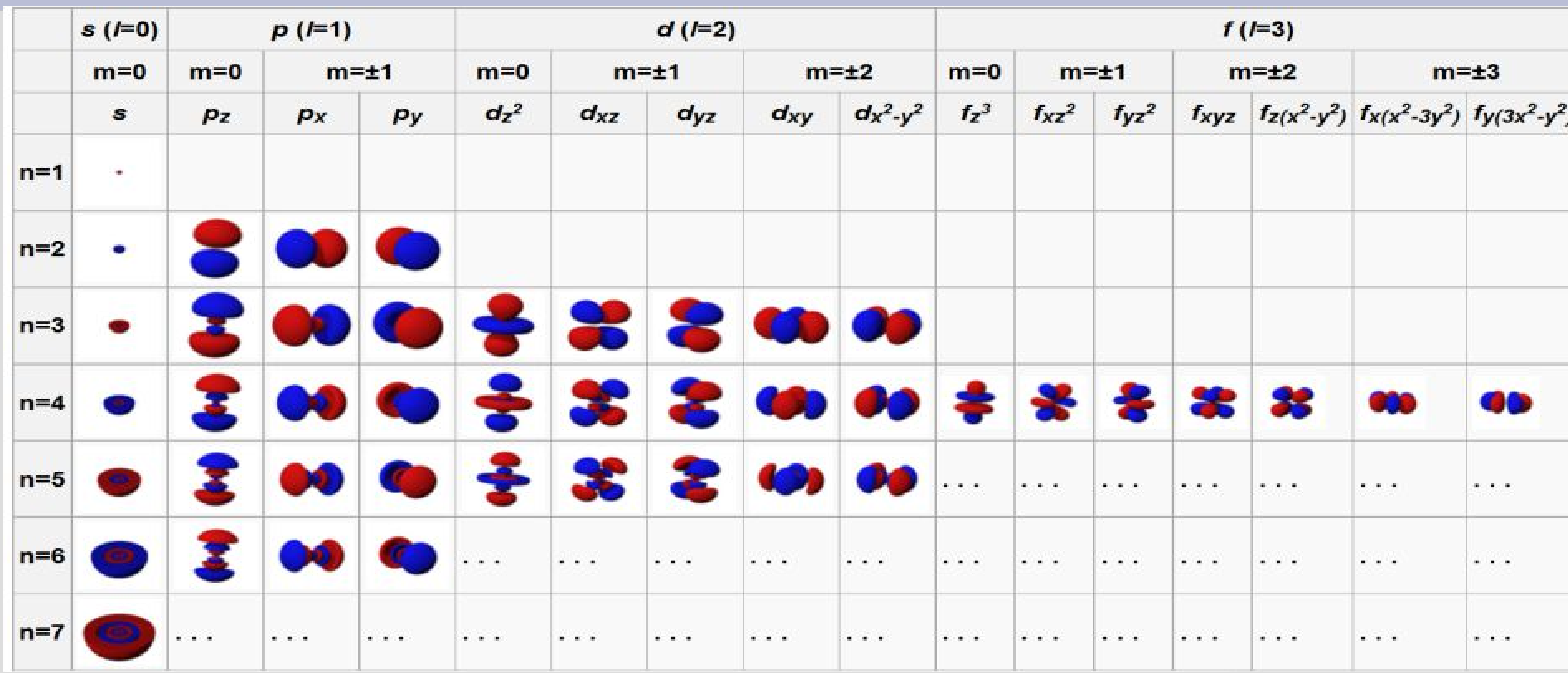
$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+k\frac{e^2}{r}+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0$$

Вид волновых функций атома водорода



Зависимость плотности вероятности обнаружения электрона от расстояния до ядра в водородоподобном атоме для разных электронных состояний. Плотность вероятности на рисунке нормирована на максимальное для данного состояния значение для наглядности. Для анизотропных p и d состояний подразумевается удаление от центра по произвольному зафиксированному радиусу. Пунктирными кривыми показаны десятикратно увеличенные фрагменты графиков для 2s (красный) и 3s (чёрный) состояний. Вычисление по формулам из Ландау, Лифшиц, “Квантовая механика” (т.3 курса)

Вид волновых функций втома водорода



Схематическое изображение пространственной симметрии волновых функций электрона в водородоподоподобном атоме. Цвет показывает знак волновой функции.

wikipedia.org, Atomic orbitals, , http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_orbital

Структура таблицы Менделеева

Group → / Period ↓	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc		22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y		40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
				*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
				**	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

https://en.wikipedia.org/wiki/Periodic_table

Необычные “атомы”

- Протониум
- Антиводород
- Позитрониум
- Мюониум
- Мюонный мезоатом
- Донорная примесь в полупроводнике

Двухатомные молекулы

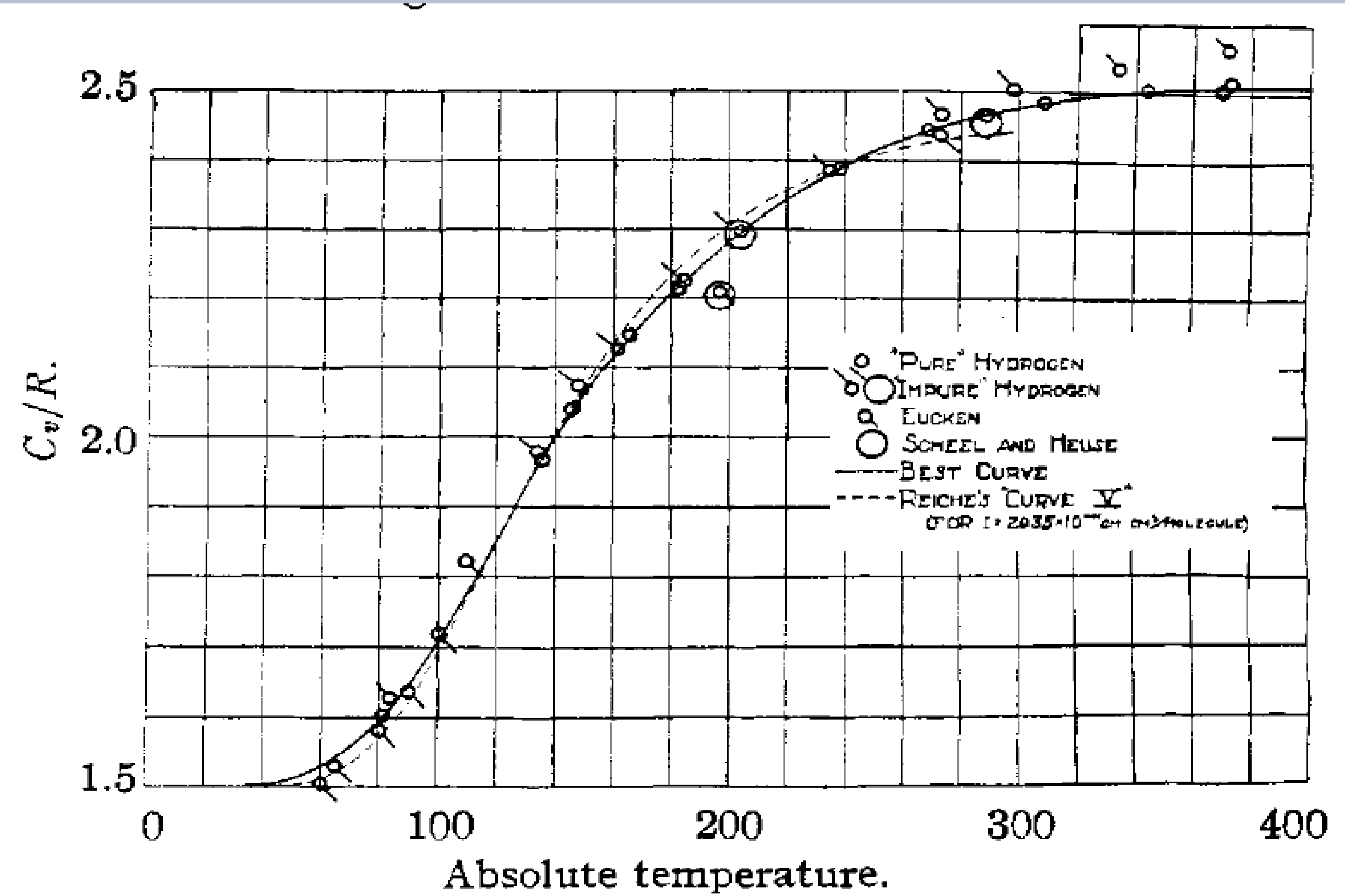


Fig. 3.—Specific heat of hydrogen.

R.E.Cornish and E.D.Eastman, The specific heat of hydrogen gas at low temperatures..., ", J.Am.Chem.Soc. , 50, 627 (1928)

Колебательные степени свободы

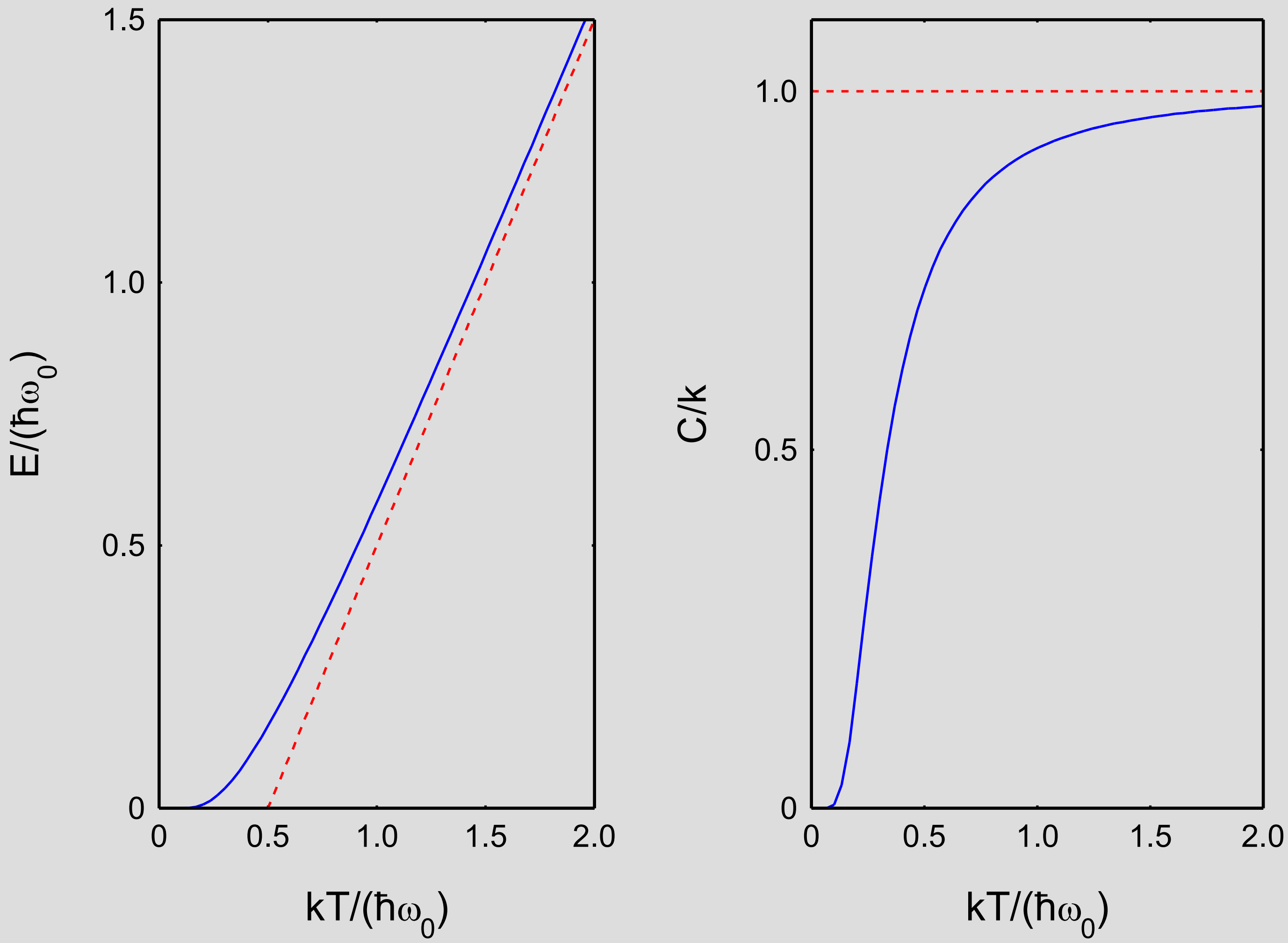
$$\overline{E}=A\sum\hbar\omega_0 n\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0 n}{kT}\right)=-A\frac{d}{d\left(\frac{1}{kT}\right)}\sum\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0 n}{kT}\right)=$$

$$=-A\frac{d}{d\left(\frac{1}{kT}\right)}\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)}=A\ \ \hbar\omega_0\ \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)}{\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)\right)^2}=\frac{\hbar\omega_0}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)-1}$$

теплоемкость

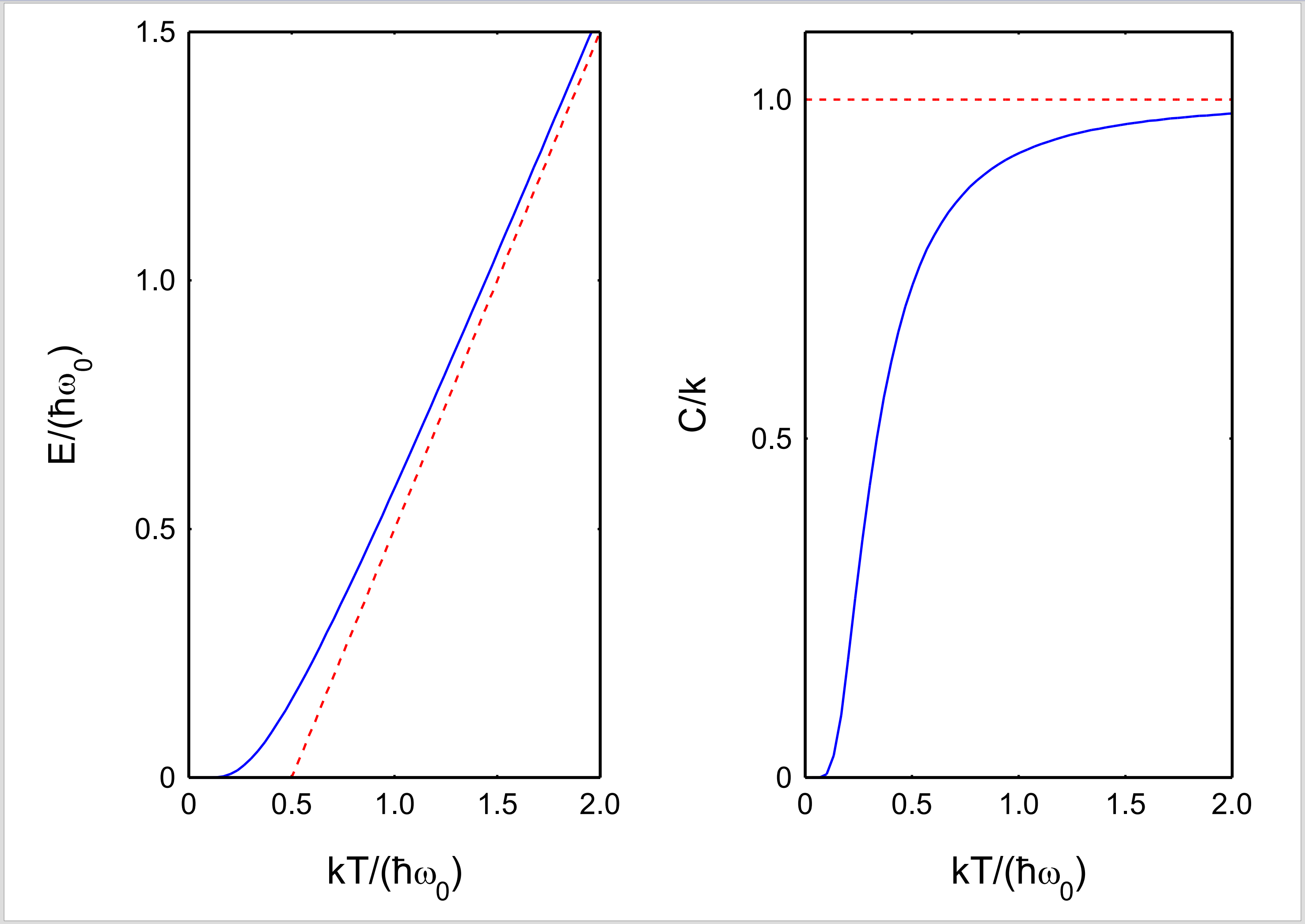
$$\boxed{C=\frac{(\hbar\omega_0)^2}{kT^2}\cdot\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)-1\right)^2}}$$

Колебательные степени свободы



Средняя энергия и теплоёмкость гармонического осциллятора как функция температуры.

Колебательные степени свободы



Средняя энергия и теплоёмкость гармонического осциллятора как функция температуры.

Вращательная степень свободы

$$E = \frac{L^2}{2I}$$

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

$$I \sim ma^2$$

$$T = \frac{E_0}{k} \sim \frac{\hbar^2}{kma^2} = \frac{10^{-68}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 1.7 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-20}} \sim 50\text{K}$$

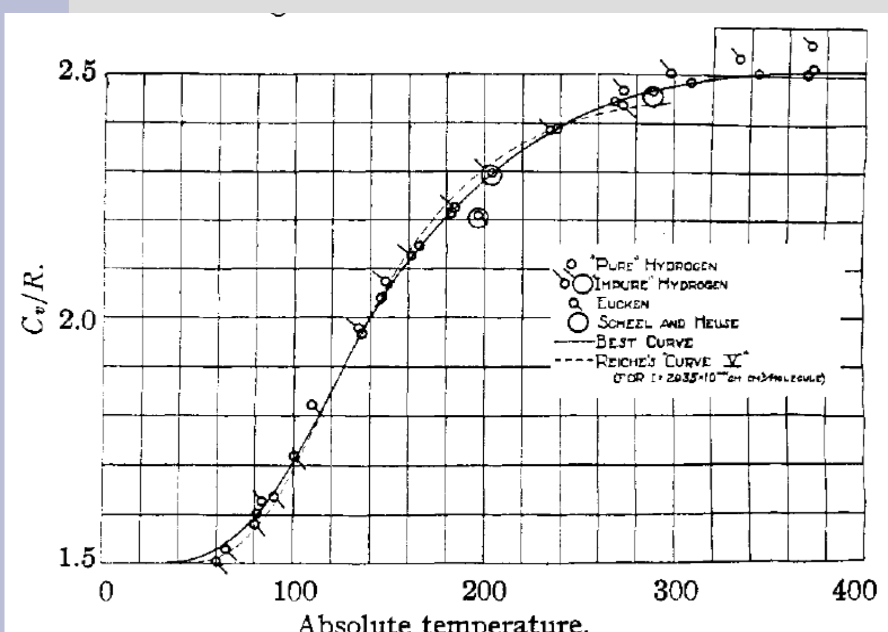


Fig. 3.—Specific heat of hydrogen.

Задачи домашнего задания

Задача 1.

Вычислите разницу энергий ионизации в атомах водорода и дейтерия?

Задача 2.

В угарном газе CO из-за возбуждения колебаний молекул наблюдается пик поглощения инфракрасного излучения на длине волны $\lambda = 4{,}61\,мкм$. Определите амплитуду A_0 нулевых колебаний молекулы CO.