

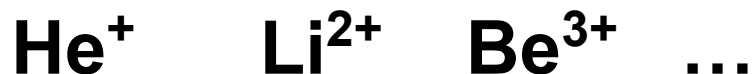
# Атом водорода

Описание атома водорода играет в квантовой химии фундаментальную роль

- 1) атом водорода — это единственная реальная система, для которой возможно установить аналитический вид волновых функций
- 2) волновые функции стационарных состояний атома водорода образуют базисный набор, который можно использовать для анализа волновых функций более сложных систем — многоэлектронных атомов и молекул

---

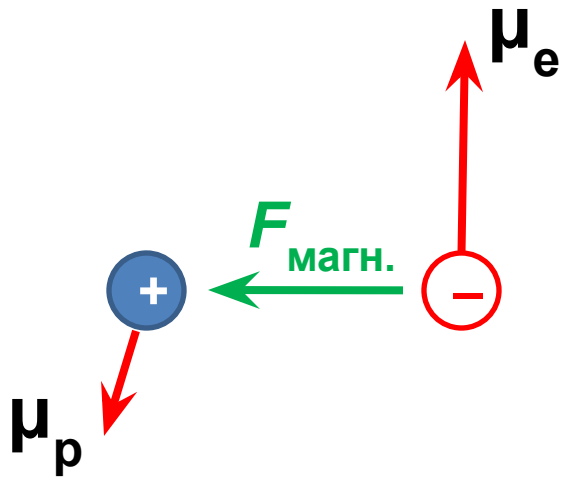
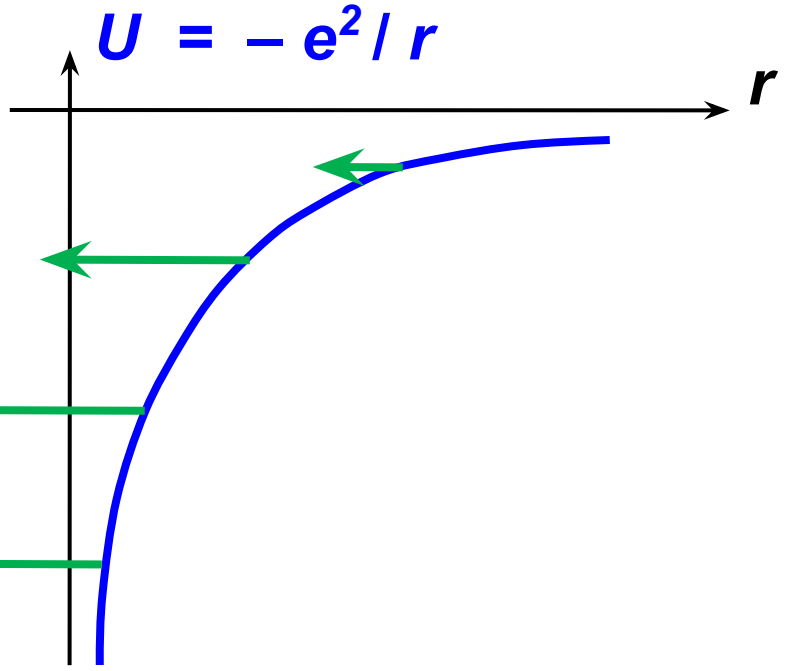
**Водородоподобные атомы  
(ядро + 1 электрон)**





$$F_{\text{кул}} = e^2 / r^2$$

$e$  — элементарный заряд



Релятивистская модель  
 $F_{\text{магн.}} \neq 0$

Нерелятивистская модель  
 $F_{\text{магн.}} = 0$

**Задача:** найти все стационарные состояния и описать их векторами состояния (волновыми функциями):

$$|\Psi_1\rangle \quad |\Psi_2\rangle \quad \dots$$

Разложение вектора по базису:

$$|\Psi\rangle = C_1 |1\rangle + C_2 |2\rangle + \dots$$

Векторы стационарных состояний

$$|k\rangle = |x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2\rangle_k \cdot \exp(i\omega_k t),$$

$$\text{где } \omega_k = E_k / \hbar$$

## Вектор состояния

$$|k\rangle = |x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2\rangle_k \cdot \exp(i\omega_k t)$$



## Волновая функция

$$\Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2; t)_k = \underbrace{\Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)_k}_{\text{Координатное представление}} \cdot \exp(i\omega_k t)$$

$$H\Phi = E\Phi$$

Уравнение на собственные значения для оператора Гамильтона

# Оператор Гамильтона для атома водорода

$$H = T_1 + T_2 + U_{12},$$

$$T_1 = - (\hbar^2/2m_1) \nabla_{(x_1, y_1, z_1)}^2$$

$$T_2 = - (\hbar^2/2m_2) \nabla_{(x_2, y_2, z_2)}^2$$

$$U_{12} = - (Ze^2)/r$$

$$\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

«набла в  
квадрате»

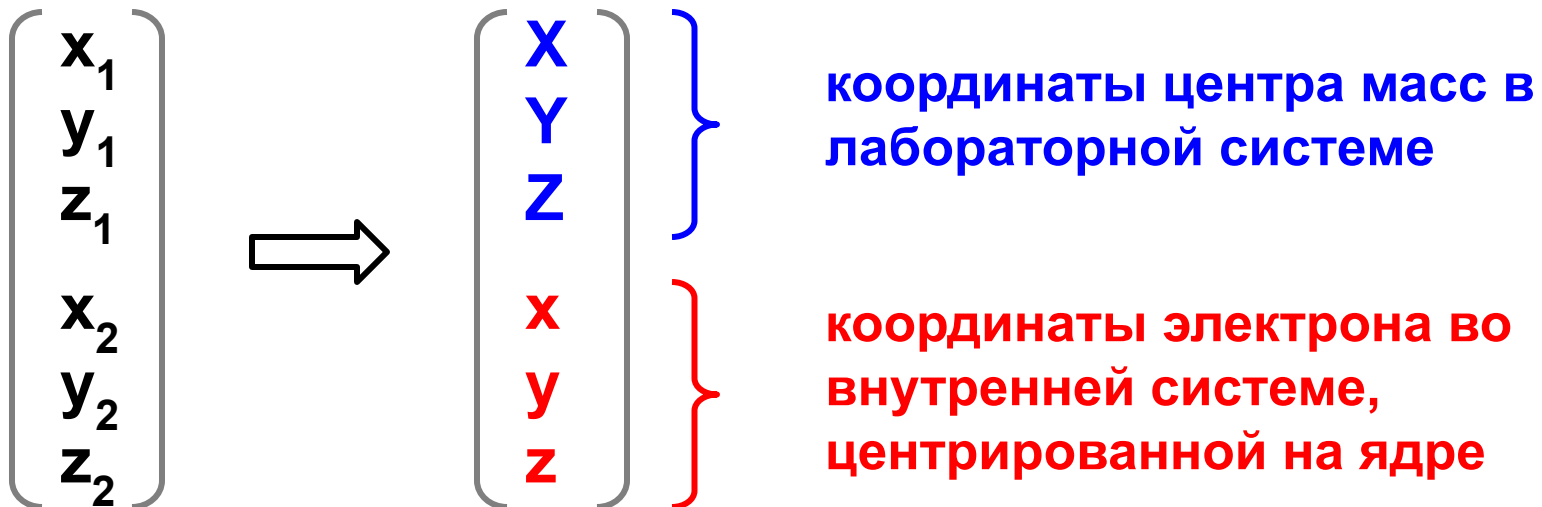
оператор  
Лапласа

# Уравнение на собственные значения для оператора Гамильтона в лабораторной декартовой системе координат

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_{(1)}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_{(2)}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \Phi =$$

---

## Переход к другой системе координат



# Разделение одного сложного (6-мерного) движения на два простых (3-мерных) движения

- 1) **ГЛОБАЛЬНОЕ** движение атома как материальной точки (центра масс) в лабораторной системе координат  $(X, Y, Z)$ .
- 2) **ЛОКАЛЬНЫЕ** движения частиц во внутренней системе координат  $(x, y, z)$ , начало которой расположено в центре масс.

$$\begin{aligned} \Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) &= \\ &= \Phi'(X, Y, Z) \cdot \Phi''(x, y, z) \end{aligned}$$

## Внешнее уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{x, y, z}^2 \Phi' = E \Phi'$$

Частица с массой

$$M = m_1 + m_2$$

в трехмерном

потенциальном ящике

---

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[ \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right]$$

---

$$\Phi'(X, Y, Z) = \psi(X) \cdot \psi(Y) \cdot \psi(Z) =$$

$$= \sqrt{\frac{8}{V}} \sin\left[\frac{\pi n_x}{L_x} \cdot x\right] \cdot \sin\left[\frac{\pi n_y}{L_y} \cdot y\right] \cdot \sin\left[\frac{\pi n_z}{L_z} \cdot z\right]$$



# Внутреннее уравнение

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{x,y,z}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \Phi = E\Phi \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

«приведенная»  
масса



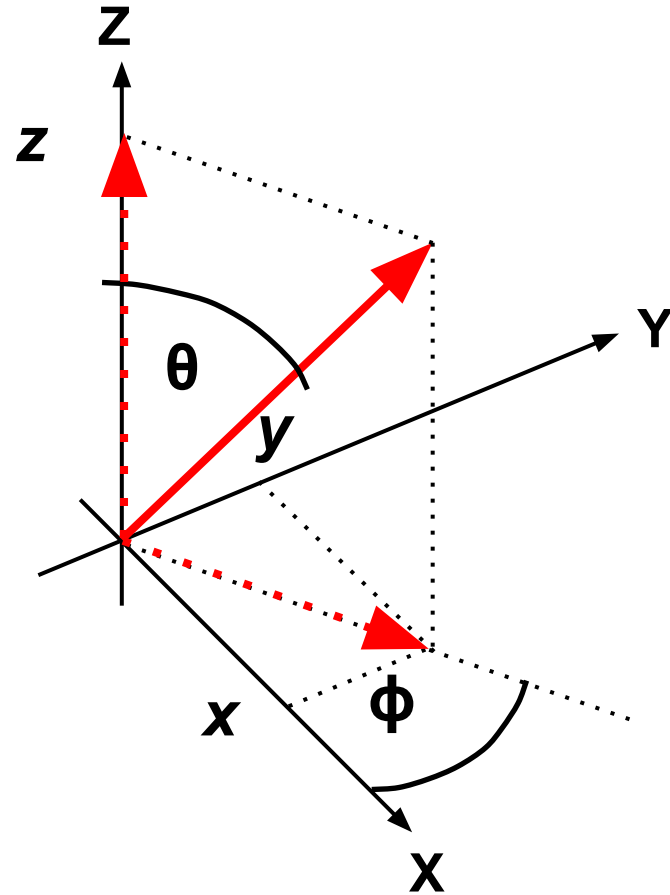
# Переход к сферической системе координат

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

---

$$\theta = 0 - 180^\circ$$

$$\phi = 0 - 360^\circ$$



$$\Phi''(x, y, z) \quad \Longrightarrow \quad \Psi(r, \theta, \phi)$$

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \sin \theta \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} =$$

$$= -\frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi$$

$$\Psi(r, \theta, \Phi) =$$

$$= R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

---


$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \alpha \cdot \Phi =$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left[ \sin \theta \cdot \frac{d\Theta}{d\theta} \right] - \frac{\alpha \cdot \Theta}{\sin^2 \theta} + \beta \cdot \Theta = 0$$

$$-\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left[ r^2 \cdot \frac{dR}{dr} \right] - \frac{\beta^2}{r^2} \cdot R + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{r} \right] R = 0$$

## Условие разрешимости системы

$$\alpha = 0, 1, 4, 9, 16, 25, 36, \dots$$

$$\beta = 0, 2, 6, 12, 20, 30, 42, \dots$$

## Вспомогательные соотношения

$$\alpha = m \cdot m, \quad \text{где } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\beta = l(l + 1), \quad \text{где } l = 0, 1, 2, \dots$$

- $m$  — магнитное квантовое число
- $l$  — орбитальное квантовое число
- $n$  — главное квантовое число (номер решения)

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

$$\Psi(n, \square, m) = R(n, \square) \cdot \Theta(\square, m) \cdot \Phi(m)$$

---

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

$$\Psi(n, \square, m) = R(n, \square) \cdot Y(\square, m)$$

«шаровые»  
функции



---

## Φ-функции

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad \{ m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \}$$

# Θ-функции

$$\left. \begin{array}{l} \square \geq |m| \\ \end{array} \right\}$$

$$\Theta_{\square|m} = \sqrt{\frac{2\square + 1}{2} \cdot \frac{(\square - |m|)!}{(\square + |m|)!}} \cdot \underbrace{P_{\square}^{|m|}(\cos \theta)}_{\text{Присоединенный полином Лежандра степени } \square \text{ и порядка } |m|}$$

Нормировочный множитель

Присоединенный полином Лежандра степени  $\square$  и порядка  $|m|$

$$\Theta_{0,0} = 1$$

$$\Theta_{2,0} = (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\Theta_{1,0} = \cos \theta$$

$$\Theta_{2,|1|} = \sin \theta \cdot \cos \theta$$

$$\Theta_{1,|1|} = \sin \theta$$

$$\Theta_{2,|2|} = \sin^2 \theta$$

# R-функции

$$R_{n\ell} = \underbrace{\sqrt{\left[\frac{2Z}{na_0}\right]^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}}}_{\text{Нормировочный множитель}} \cdot e^{-\rho/n} \underbrace{\left[\frac{2\rho}{n}\right]^\ell \frac{1}{n!} L_{\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{\rho}{n}\right)}_{\text{Присоединенный полином Лаггера}}$$

$\{ n > \ell \}$

Нормировочный множитель

Присоединенный полином Лаггера

$$\rho = (Z/a_0) \cdot r \quad a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / \mu e^2 \approx 0,053 \text{ нм}$$

$R_{10} = e^{-\rho}$	$R_{30} = e^{-\rho/3} \cdot (27 - 18\rho + 2\rho^2)$
$R_{20} = e^{-\rho/2} \cdot (2 - \rho)$	$R_{31} = e^{-\rho/3} \cdot (6\rho - \rho^2)$
$R_{21} = e^{-\rho/2} \cdot \rho$	$R_{32} = e^{-\rho/3} \cdot \rho^2$

# Полный набор стационарных состояний

$$\left. \begin{array}{l} \square \geq |m| \\ n > \square \end{array} \right\}$$

---


$$n = 1 \quad \square = 0 \quad m = 0$$


---

$$n = 2 \quad \square = 0 \quad m = 0$$

$$\square = 1 \quad m = -1 \quad 0 \quad +1$$


---

$$n = 3 \quad \square = 0 \quad m = 0$$

$$\square = 1 \quad m = -1 \quad 0 \quad +1$$

$$\square = 2 \quad m = -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$$


---



$\Psi_{100}$

---

$\Psi_{200}$

$\Psi_{21-1}$

$\Psi_{210}$

$\Psi_{21+1}$

---

$\Psi_{300}$

$\Psi_{31-1}$

$\Psi_{310}$

$\Psi_{31+1}$

$\Psi_{32-2}$

$\Psi_{32-1}$

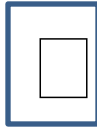
$\Psi_{320}$



$\Psi_{32+1}$

$\Psi_{32+2}$

---

# Номенклатура

$n$    $m$

Значение 	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	...
Символ 	<b><i>s</i></b>	<b><i>p</i></b>	<b><i>d</i></b>	<b><i>f</i></b>	<b><i>g</i></b>	<b><i>h</i></b>	...

---

$$\Psi_{100} = 1s_0$$

---

$$\Psi_{200} = 2s_0$$

$$\Psi_{210} = 2p_0$$

$$\Psi_{21-1} = 2p_{-1}$$

$$\Psi_{211} = 2p_1$$

---

$$\Psi_{300} = 3s_0$$

$$\Psi_{310} = 3p_0$$

$$\Psi_{31-1} = 3p_{-1}$$

$$\Psi_{311} = 3p_1$$

$$\Psi_{320} = 3d_0$$

$$\Psi_{32-1} = 3d_{-1}$$

$$\Psi_{321} = 3d_1$$

$$\Psi_{322} = 3d_2$$

$$\Psi_{32-2} = 3d_{-2}$$

---

# Суперпозиционные состояния

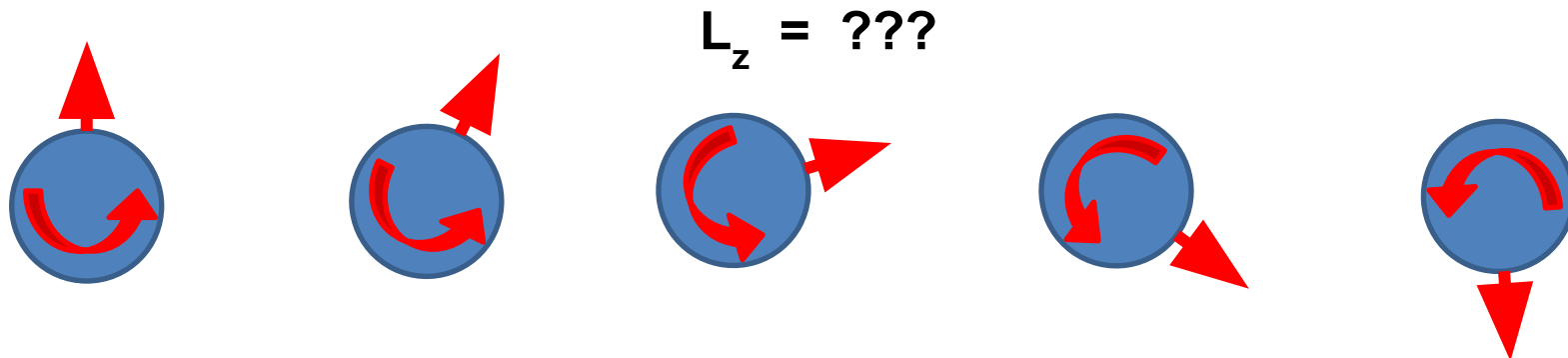
$$\Psi_{n\ell} = C_{-m} \cdot \Psi_{n\ell,-m} + \dots + C_{+m} \cdot \Psi_{n\ell,+m}$$

Квантовые числа  $n$  и  $\ell$  определяют пространство состояний  $\{\Psi_{n\ell}\}$  с размерностью  $2\ell + 1$

Все состояния в таком пространстве характеризуются одним и тем же значением энергии и момента импульса:

$$E = \text{const} \quad |L| = \text{const}$$

При этом, однако ориентация вектора момента может быть любой:



**В пустом пространстве все направления равноправны**

$$\Psi_{n\ell} = C_{-m} \cdot \Psi_{n\ell,-m} + \dots + C_{+m} \cdot \Psi_{n\ell,+m}$$

$\Psi_{n\ell}$  (n,  $\ell$ )- оболочка

**базис**  
 ( состояния с определенной ориентацией вектора L ,  
 собственные для оператора  $L_z$  )

---

## Переход к другому базису

$$\begin{aligned}
 (\Psi_{n\ell|m})^+_{m\varphi} &= \Psi_{n\ell,+m} + \Psi_{n\ell,-m} = R \cdot \Theta \cdot \cos \\
 (\Psi_{n\ell|m})^-_{m\varphi} &= \Psi_{n\ell,+m} - \Psi_{n\ell,-m} = R \cdot \Theta \cdot \sin
 \end{aligned}$$

## 2p-оболочка

$$\begin{bmatrix} 2p_0 \\ 2p_{+1} \\ 2p_{-1} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} 2p_z \\ 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix}$$

Комплексный  
базис

Действительный  
базис

---

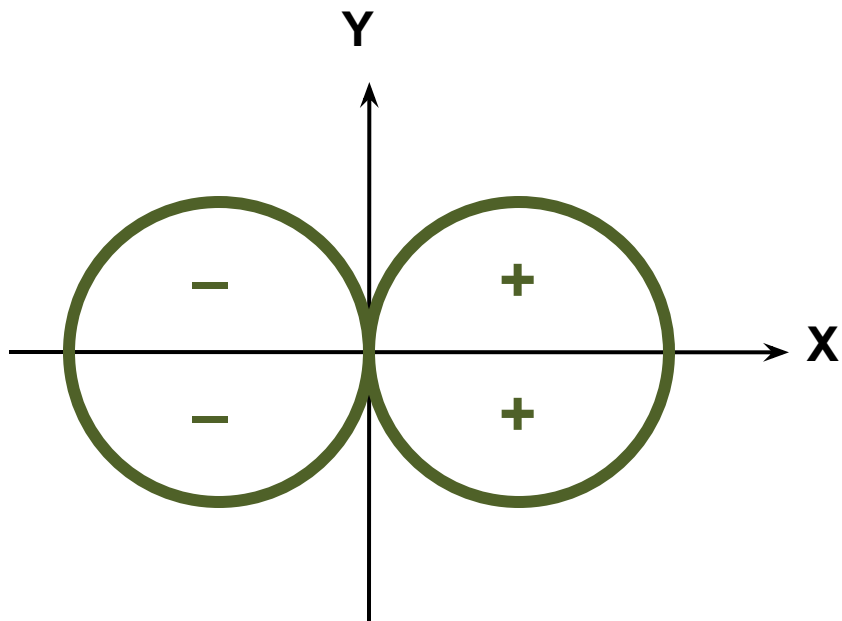
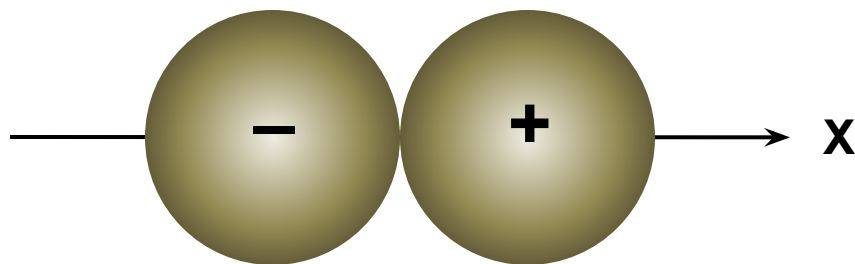
$$2p_x \sim 2p_{+1} + 2p_{-1} = e^{+i\varphi} + e^{-i\varphi} = R \cdot \sin\theta \cdot$$

$$2p_y \sim 2p_{+1} - 2p_{-1} = e^{+i\varphi} - e^{-i\varphi} = R \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi$$

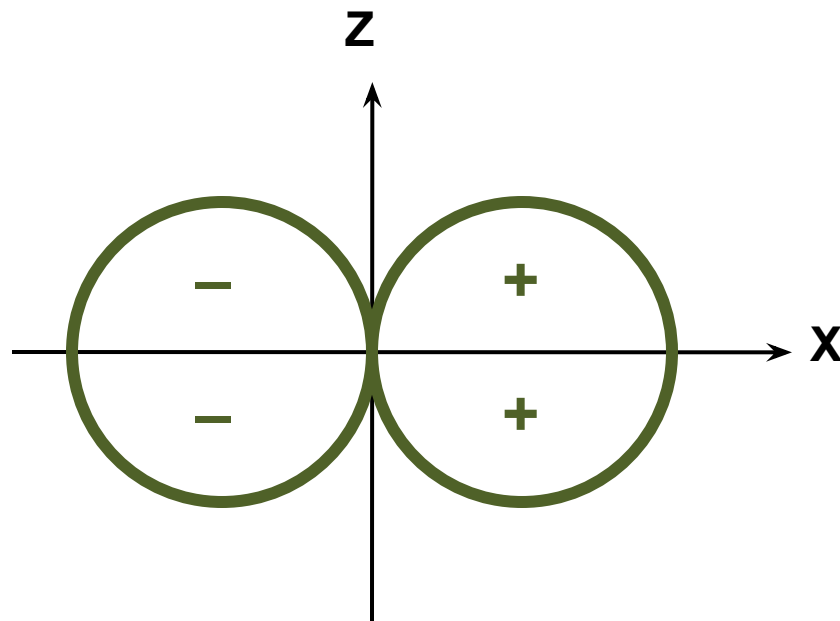
---

$$2p_z = 2p_0 = R \cdot \cos\theta \cdot e^{i0\varphi} = R \cdot \cos\theta$$

$$2p_x = R \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$$

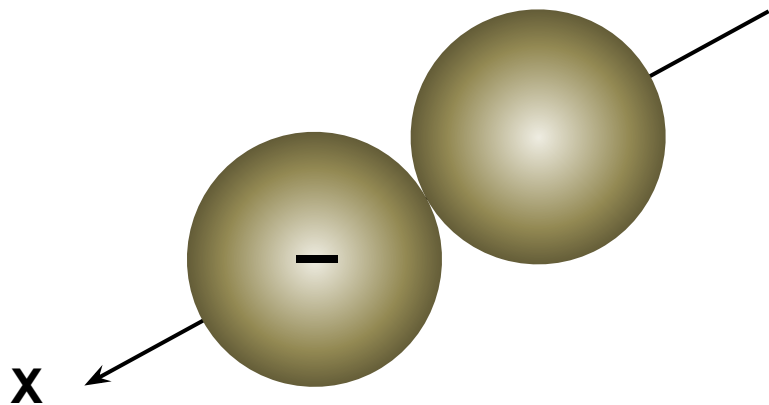


Полярная диаграмма  
функции  **$\cos \varphi$**

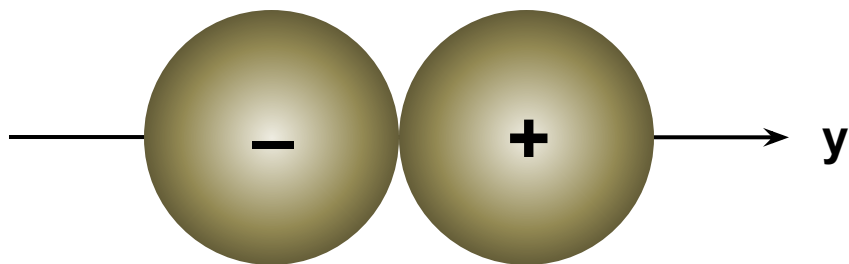


Полярная диаграмма  
функции  **$\sin \theta$**

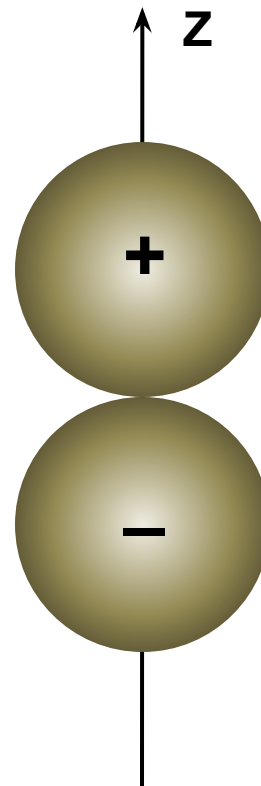
$$2p_x = R \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$$



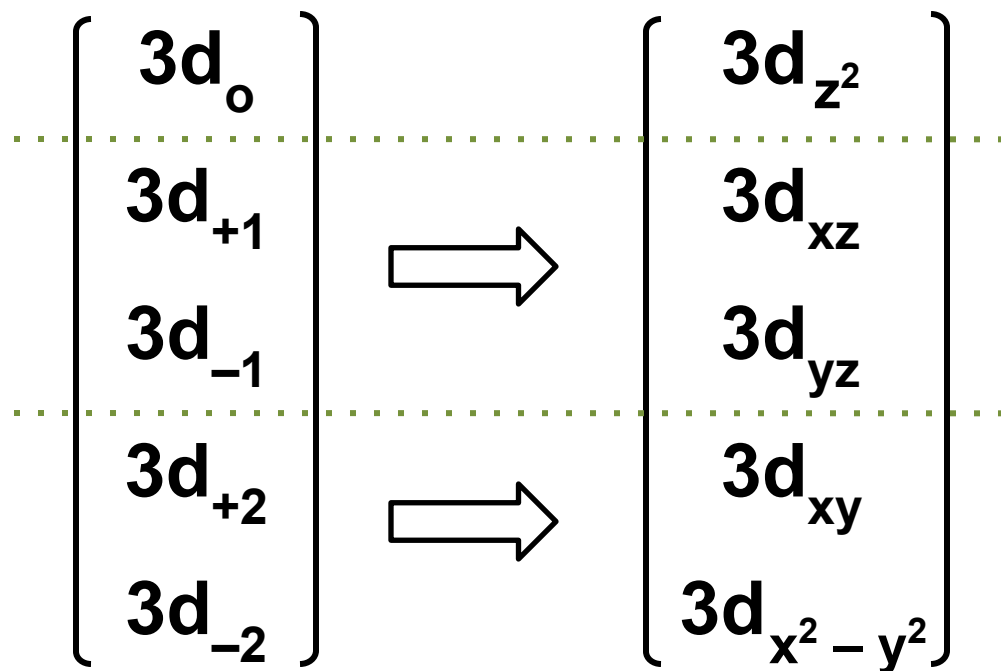
$$2p_y = R \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$$



$$2p_z = R \cdot \cos \theta$$



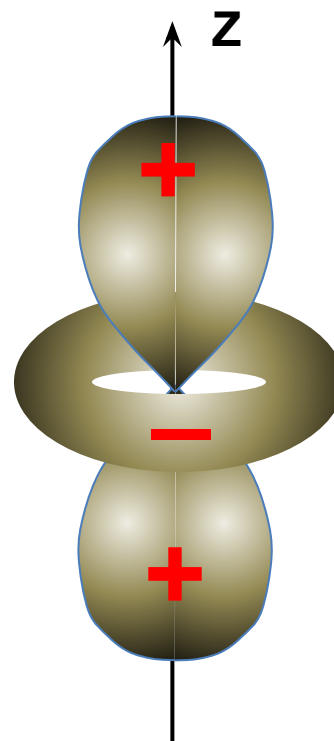
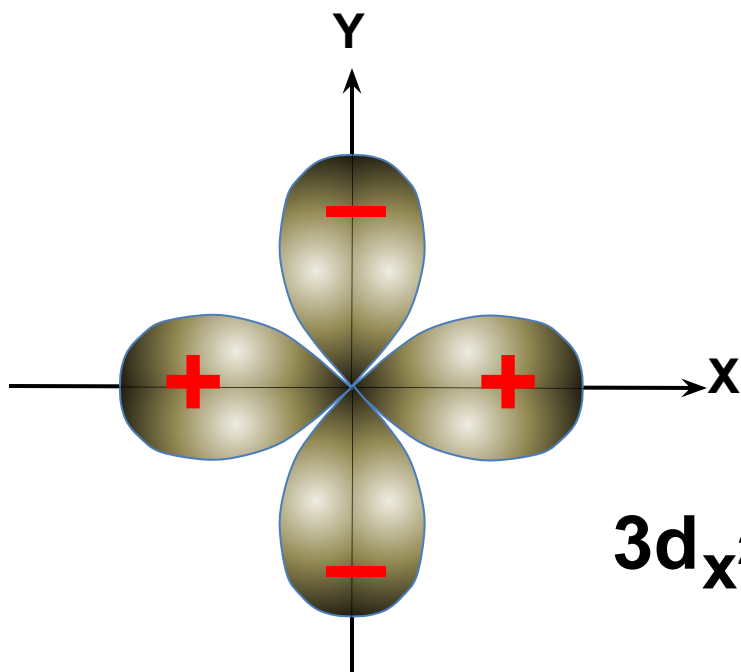
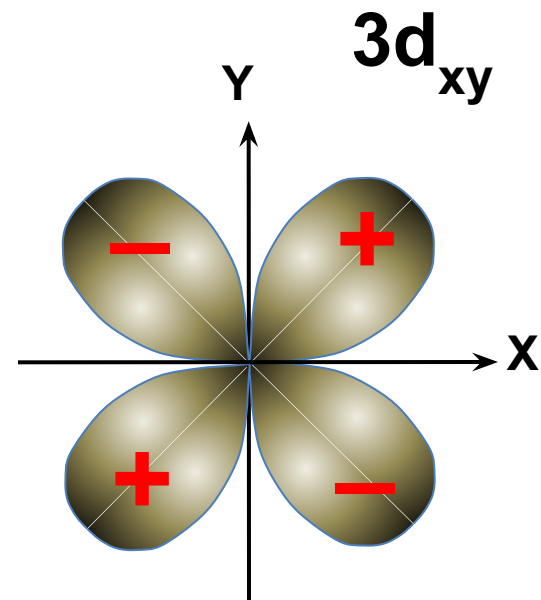
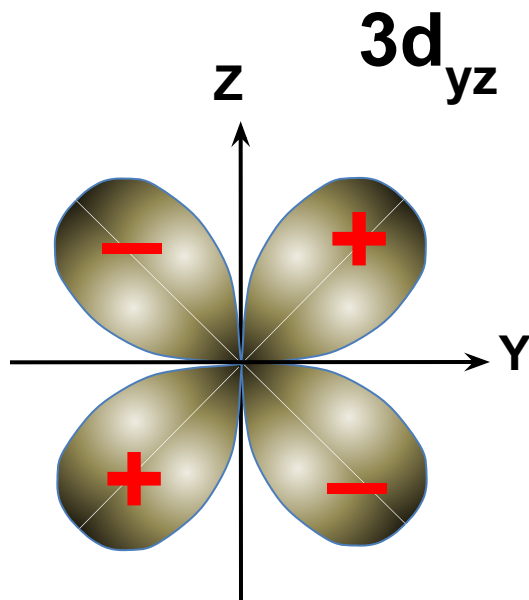
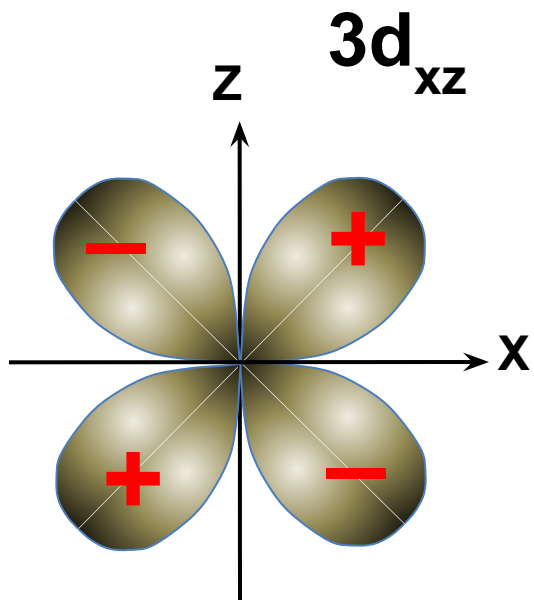
## 3d-оболочка



Комплексный  
базис

Действительный  
базис





# Нестационарные суперпозиционные состояния

Различные значения орбитального квантового числа  
(  $l \neq \text{const}$  )

$$\Psi_n = C_1(2s) + C_2(2p_{+1})$$

Различные значения главного квантового числа  
(  $n \neq \text{const}$  )

$$\Psi = C_1(1s) + C_2(2p_{+1})$$

---

Нестационарные состояния быстро релаксируют к  
одному из стационарных ( $T \approx 10^{-8}$  с)

# Физические характеристики атома водорода



## ДИНАМИЧЕСКИЕ

имеют точно определенные  
числовые значения

$$A = A$$

$$B = B$$

...



## ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ

выражаются функциями  
распределения

$$F(x, y, z)$$

или

$$F(r, \theta, \varphi)$$

# Динамические наблюдаемые

$$A \Psi(r, \theta, \varphi) = A \cdot \Psi(r, \theta, \varphi)$$

Волновые функции стационарных состояний являются собственными для операторов динамических наблюдаемых

$$H \Psi = E \cdot \Psi \quad (E \text{ — энергия})$$

$$L^2 \Psi = |L|^2 \cdot \Psi \quad (|L| \text{ — модуль вектора орбитального момента})$$

$$L_z \Psi = L_z \cdot \Psi \quad (L_z \text{ — проекция вектора орбитального момента})$$

Энергия  
(полная)

$$E = T + U$$

$$E_n = - \frac{\mu Z^2 e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = - \frac{R}{n^2}$$

$R$  — ридберг  
(единица энергии)

$$R = 13,6 \text{ эв} = \\ = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

$$\mu = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

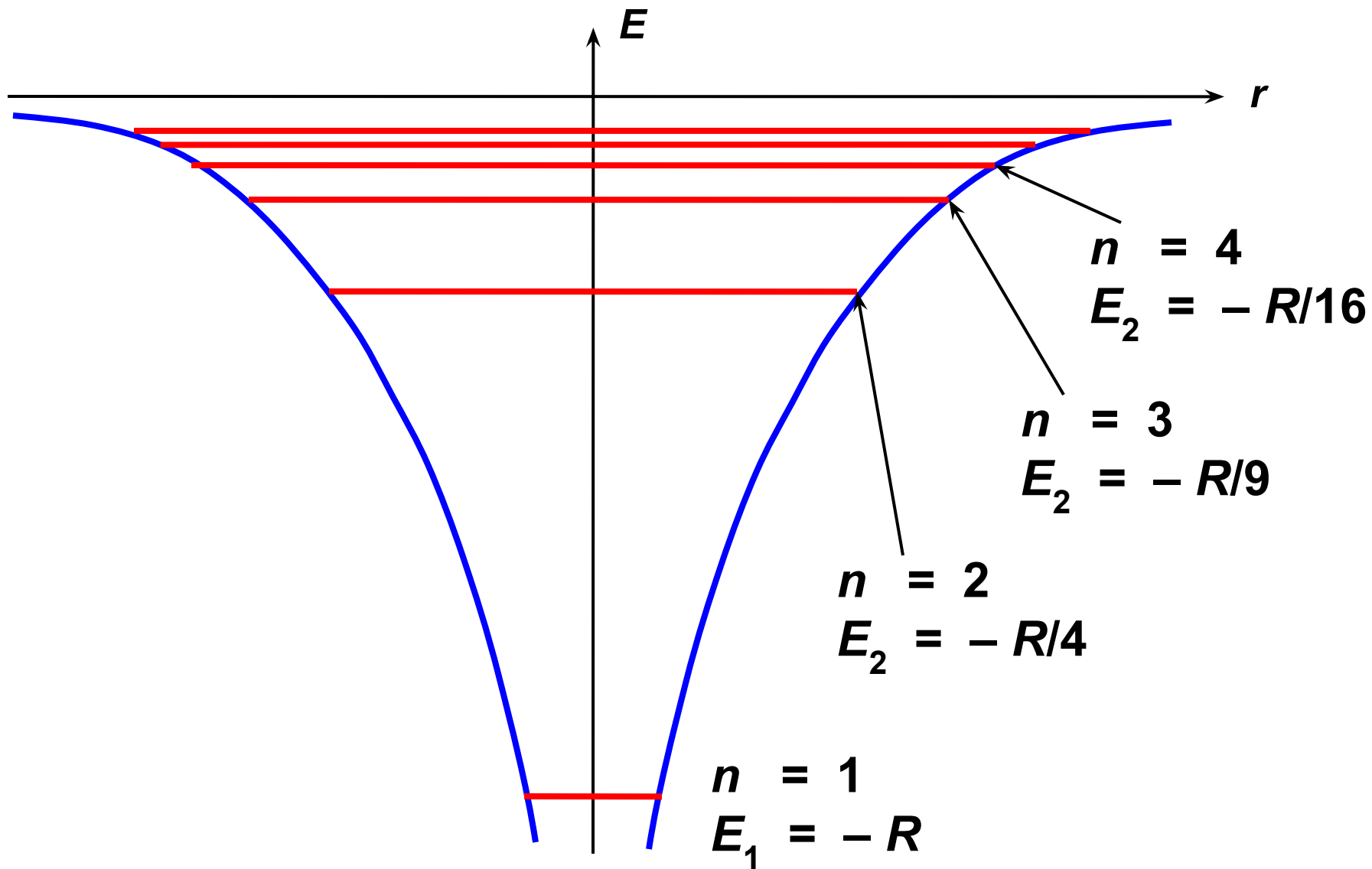
$$\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$$

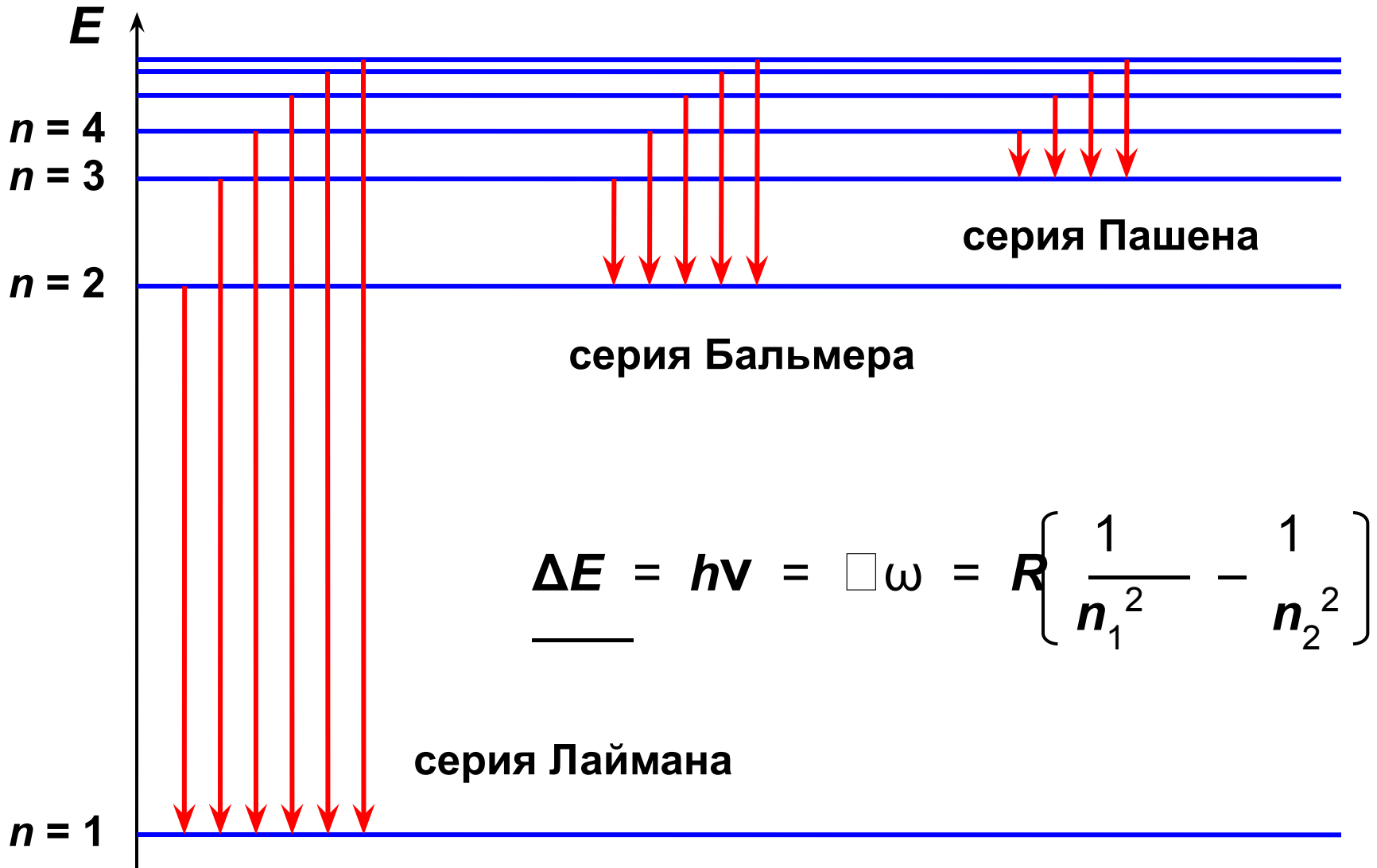
---

**Ноль на шкале энергии соответствует бесконечно большому расстоянию между ядром и электроном, поэтому энергии всех связанных состояний отрицательны**

# Энергетическая диаграмма



# Электронные переходы в атоме водорода



# Вырожденность уровней энергии

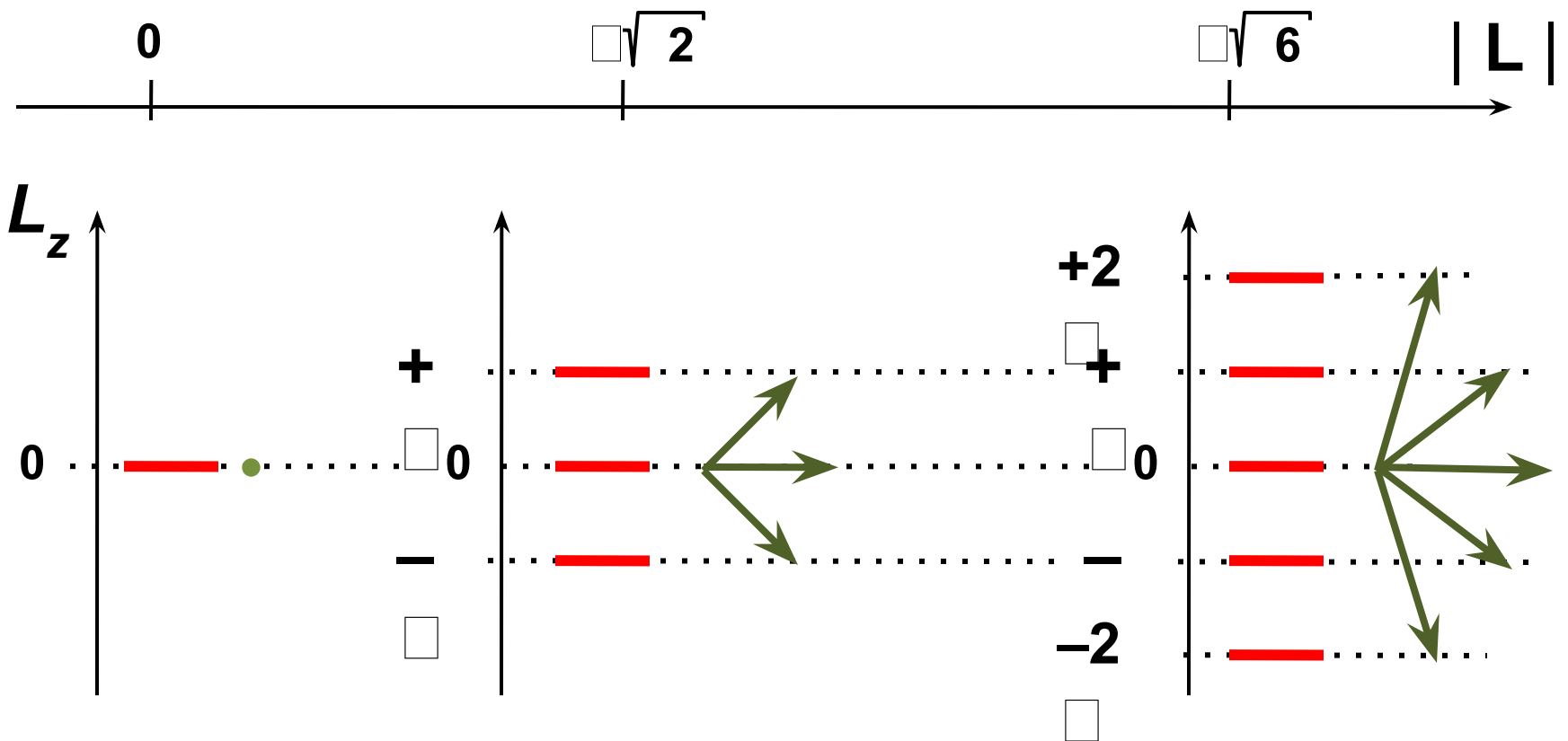




# Модуль и проекция вектора $L$

$$|L| = \sqrt{l(l+1)} = 0, \sqrt{2}, \sqrt{6}, \sqrt{12}, \dots$$

$$L_z = m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm |L|$$



# Пространственные наблюдаемые

$\Psi(r, \theta, \varphi)$  — не является собственной для операторов координат  $\mathbf{R}$ ,  $\Theta$  и  $\Phi$

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = C_1 \left| \begin{array}{c} r_1 \\ \theta_1 \\ \varphi_1 \end{array} \right\rangle + C_2 \left| \begin{array}{c} r_2 \\ \theta_2 \\ \varphi_2 \end{array} \right\rangle + \dots$$

$$|C_1|^2 = P(r_1, \theta_1, \varphi_1)$$

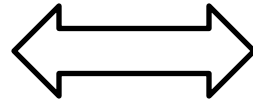
$$|C_2|^2 = P(r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

.....

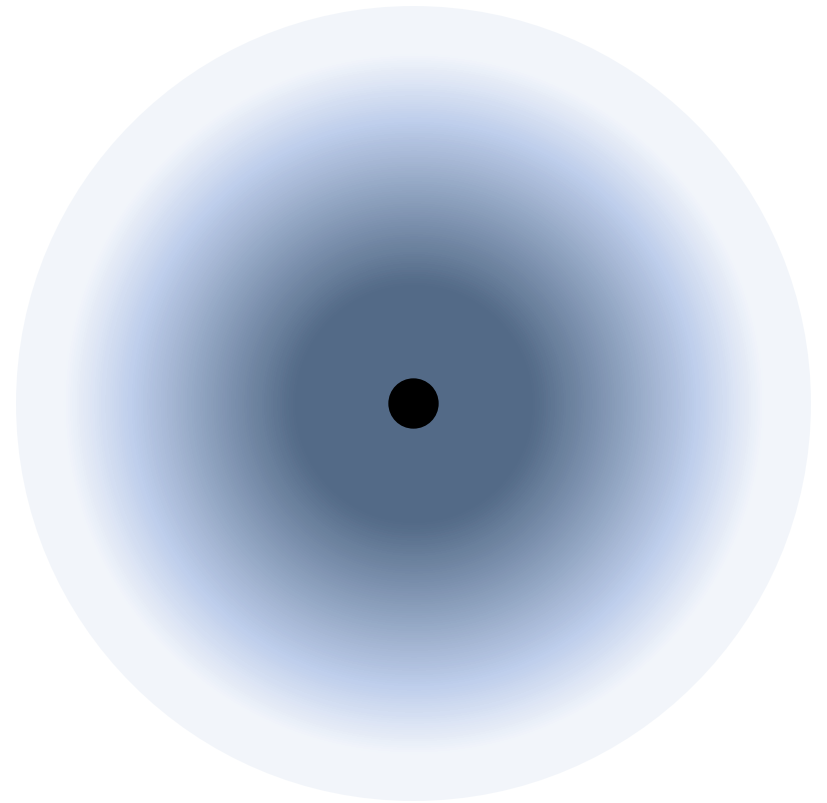
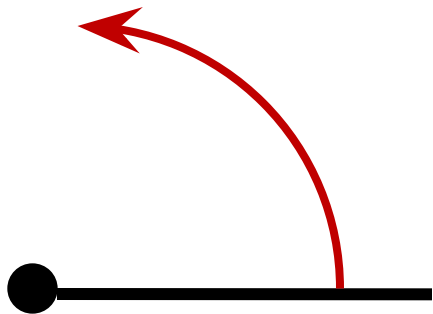
Вероятностная  
функция  
распределения

**«электронное  
облако»**

Вероятностная  
функция  
распределения



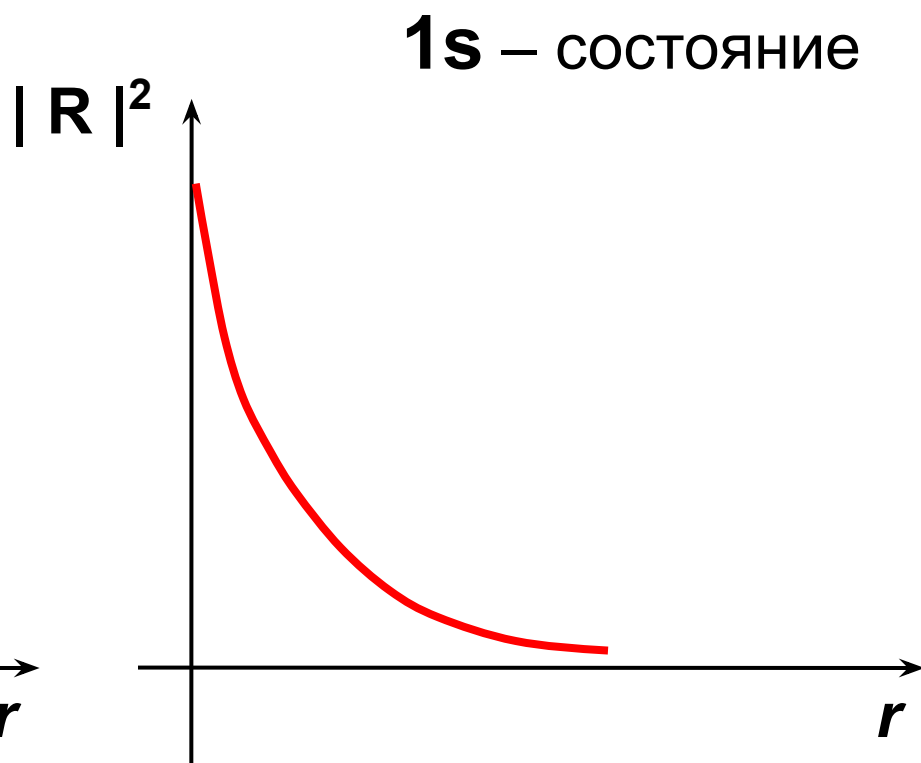
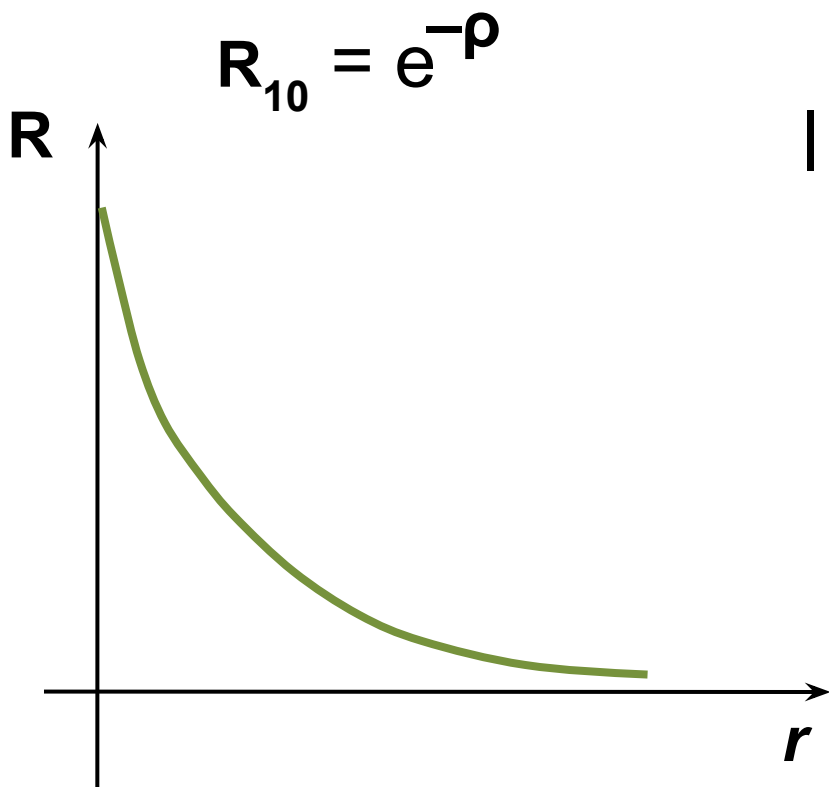
«электронное  
облако»



$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

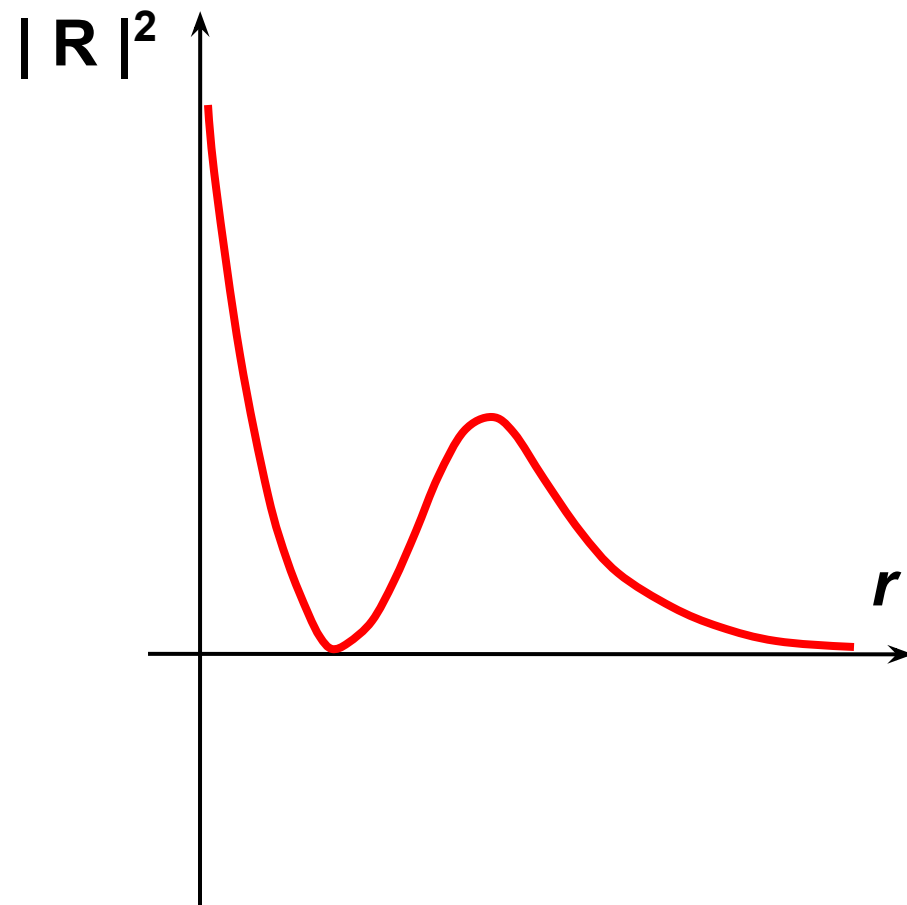
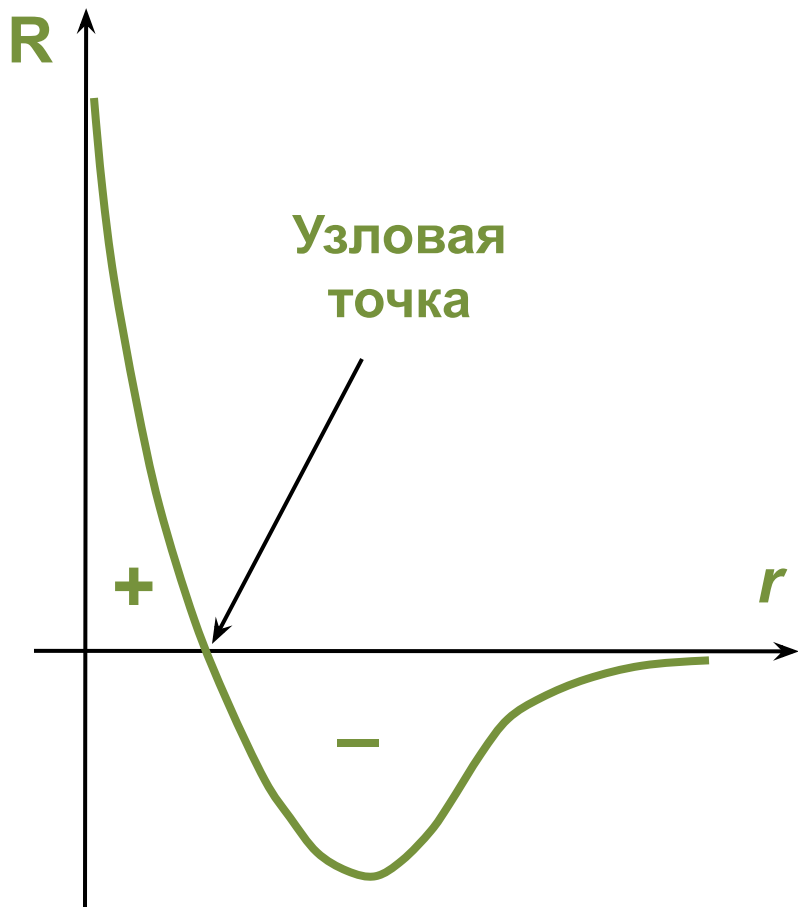
Радиальная  
зависимость

Угловая  
зависимость



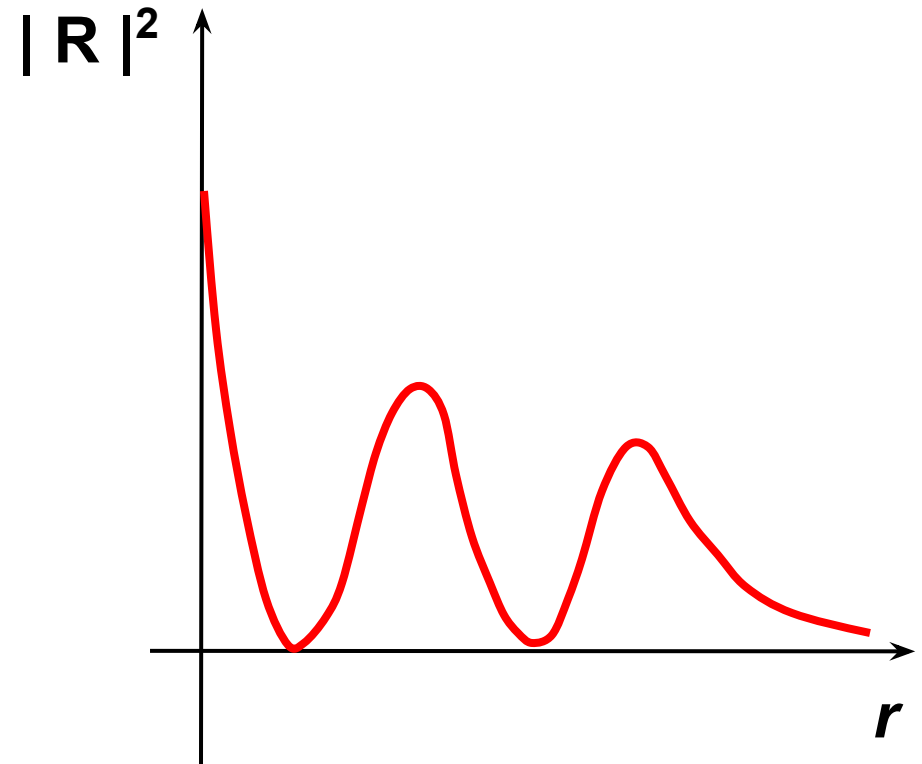
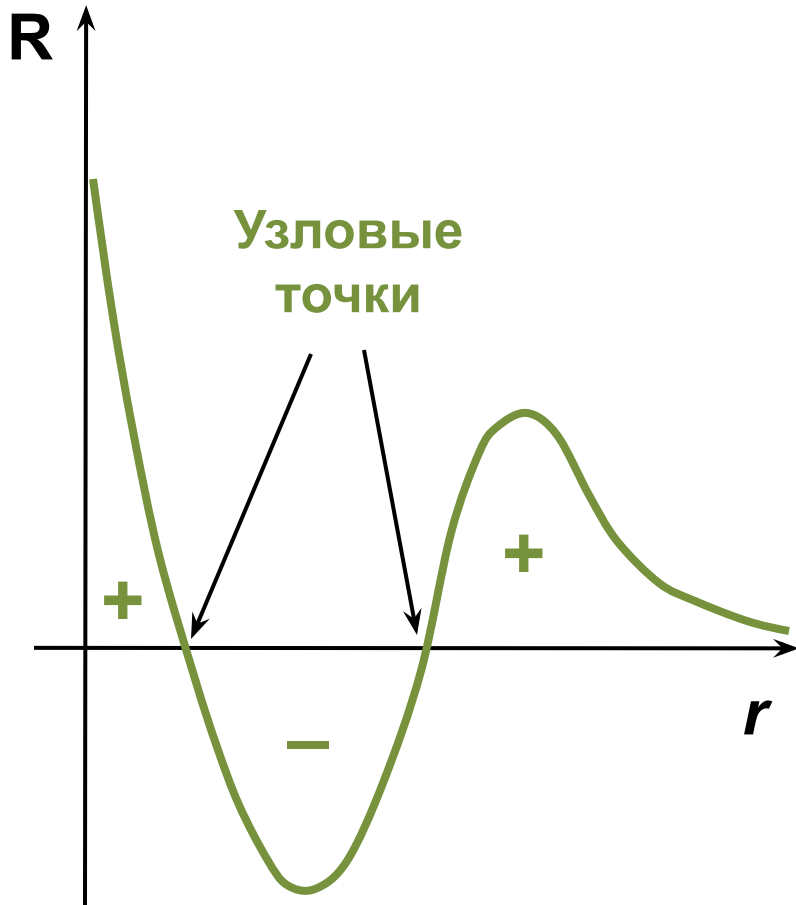
$$R_{20} = e^{-\rho/2} \cdot (2 - \rho)$$

**2s** – состояние

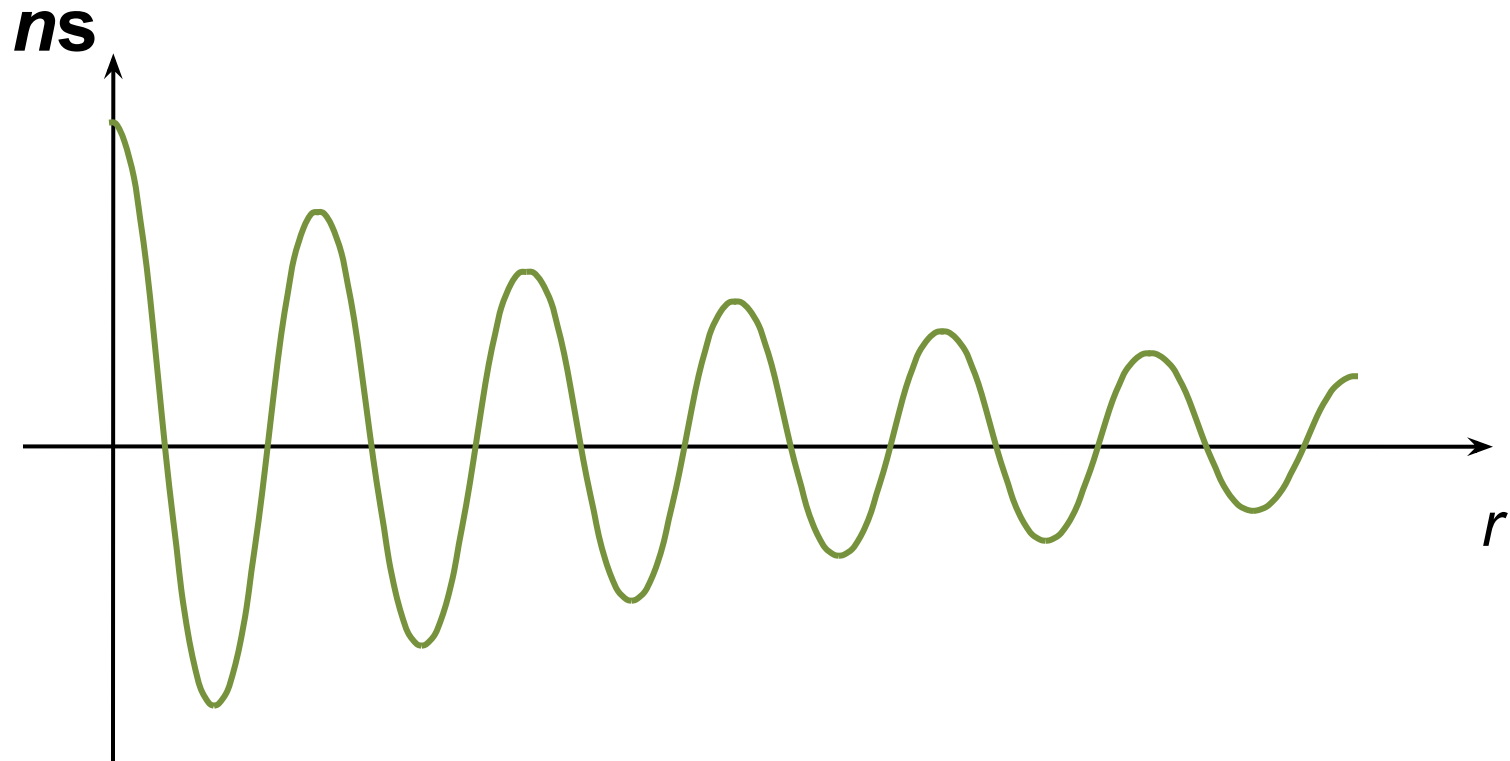


$$R_{30} = e^{-\rho/3} \cdot (27 - 18\rho + 2\rho^2)$$

**3s** – состояние



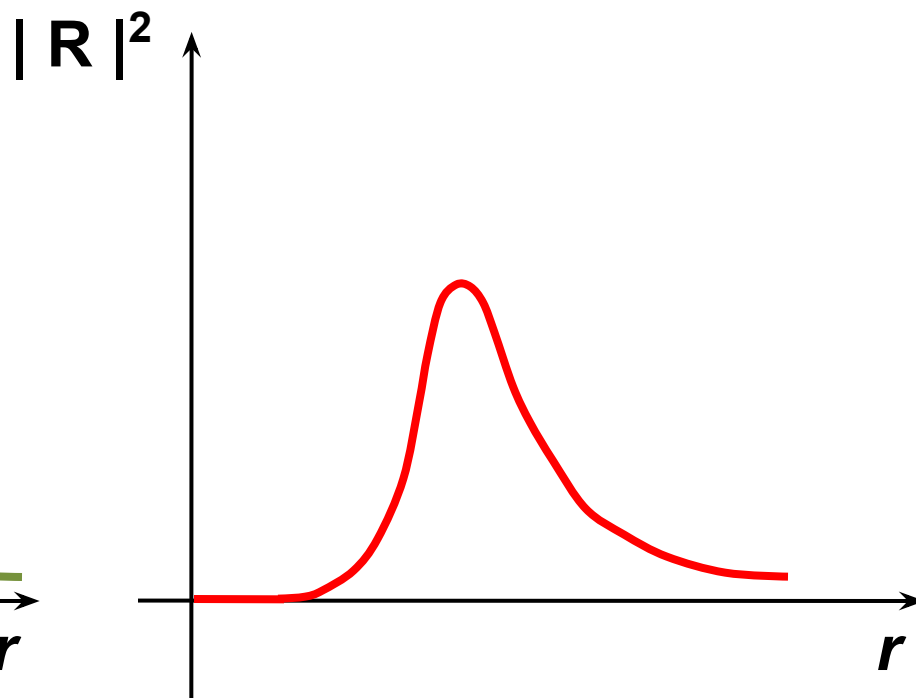
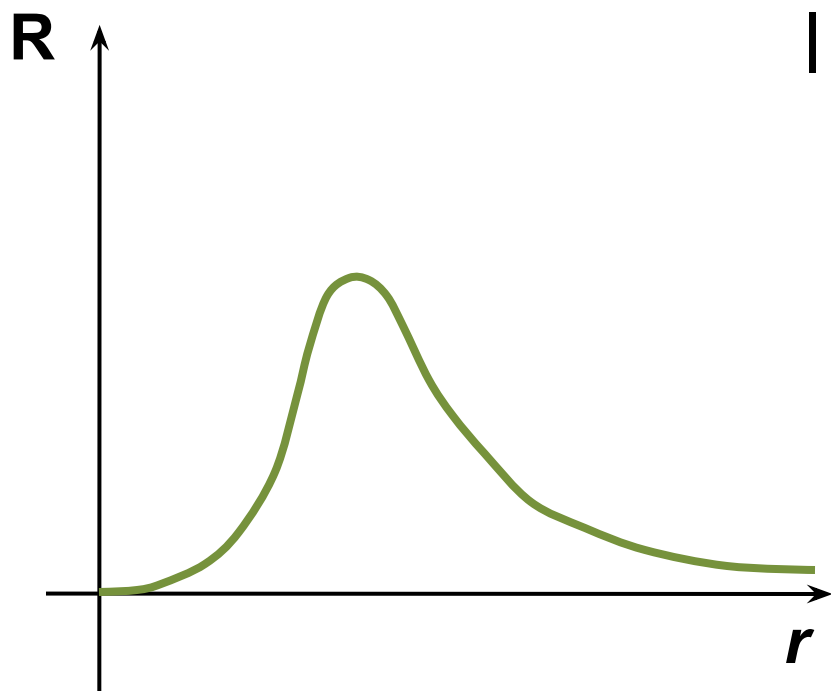
## Случай больших $n$



Число узловых точек =  $n - 1$

$$R_{21} = e^{-\rho/2} \cdot \rho$$

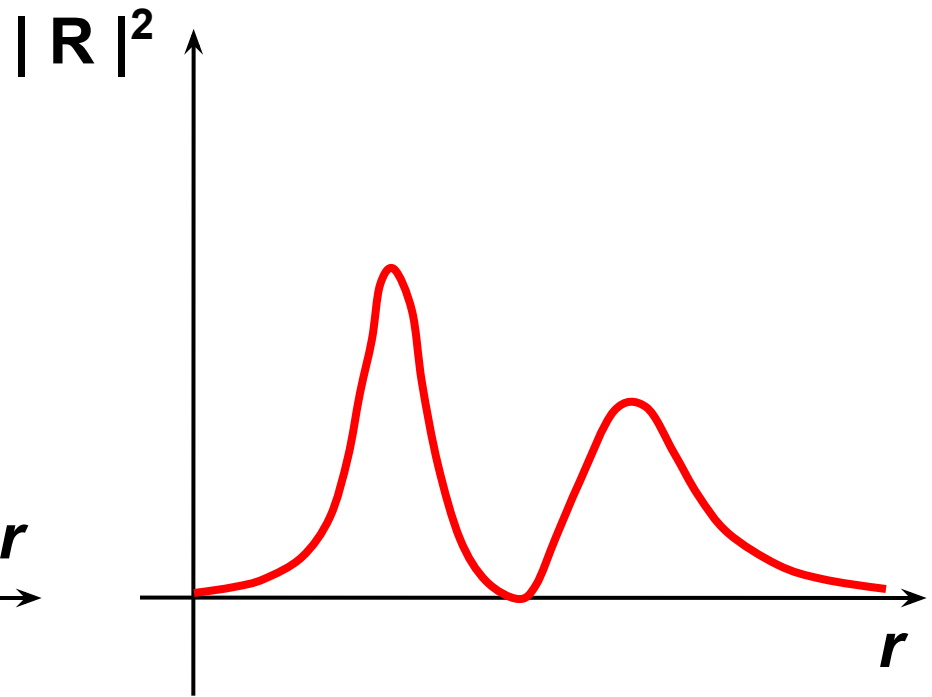
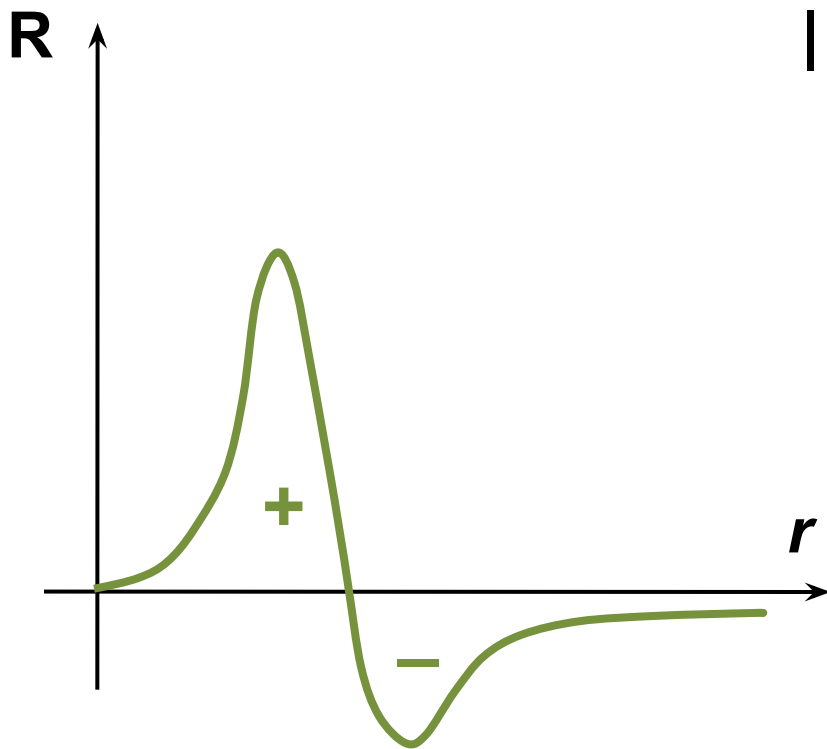
2p-состояние





$$R_{31} = e^{-\rho/3} \cdot (6\rho - \rho^2)$$

3p-состояние



## Случай больших $n$



Число радиальных узловых точек  $N_{\text{рад}} = n - \square - 1$

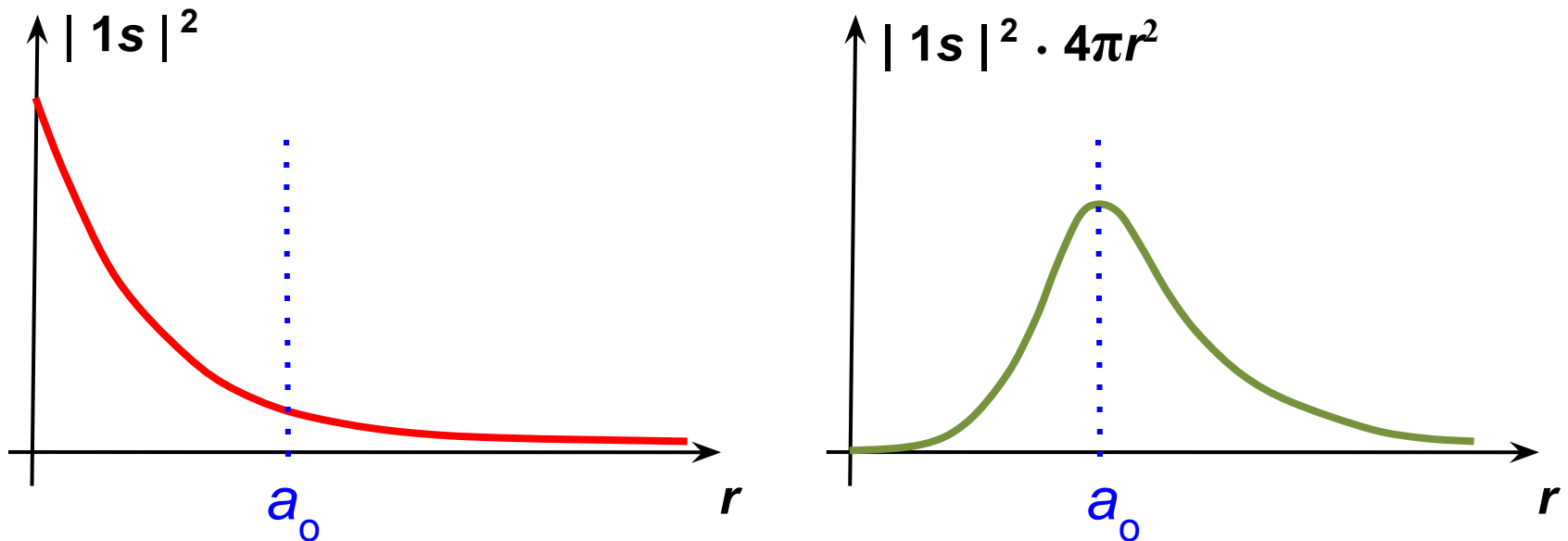
---

Узловая структура (и энергия) электронных облаков не зависят от величины магнитного числа  $m$ . Так, например, для всех пяти состояний типа  $3d$  число радиальных узлов равно нулю.

## Функция радиального распределения (ФРР)

$$\text{ФРР}(r) = |\mathbf{R}(r)|^2 \cdot 4\pi r^2$$

Она дает вероятность обнаружить электрон на расстоянии  $r$  от ядра, независимо от углов, т.е. внутри тонкого шарового слоя, объем которого пропорционален  $4\pi r^2$

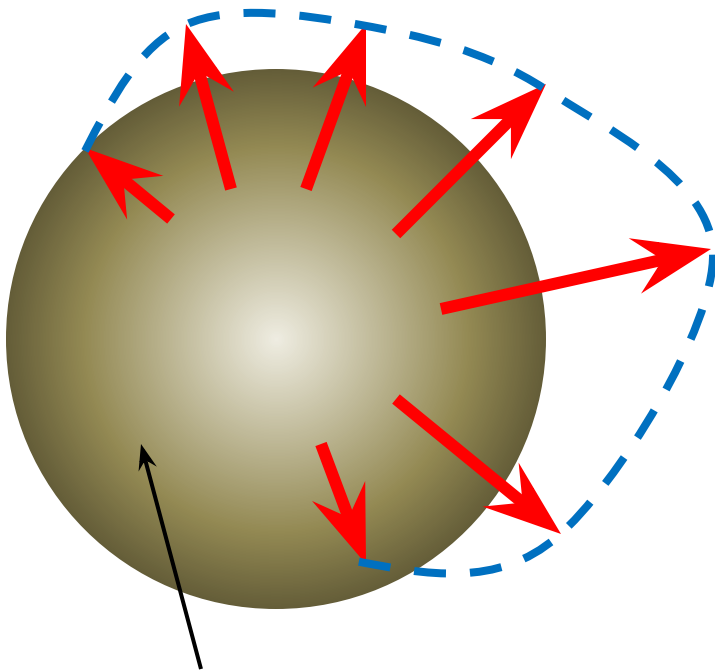


$a_0$  — боровский радиус

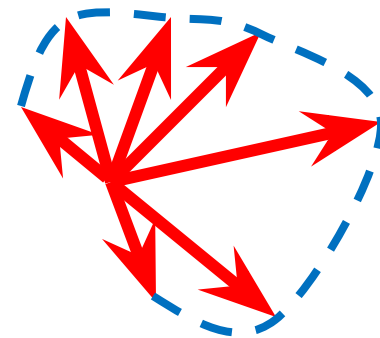
# Угловые зависимости

## Шаровые функции

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \quad (\text{при } R(r) = \text{const})$$

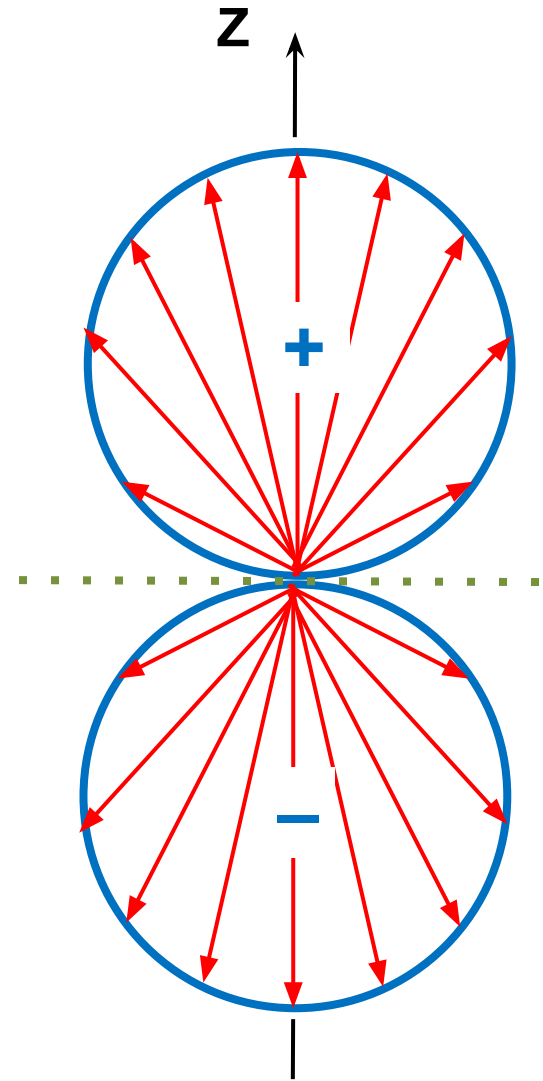
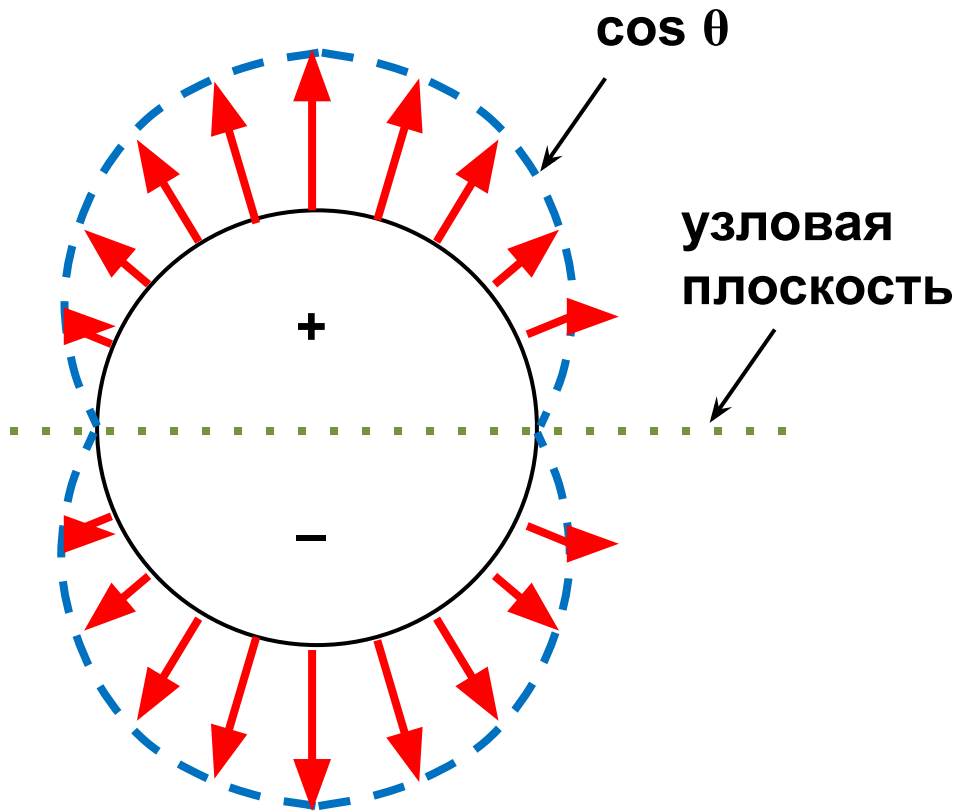


Область определения  
(поверхность сферы)



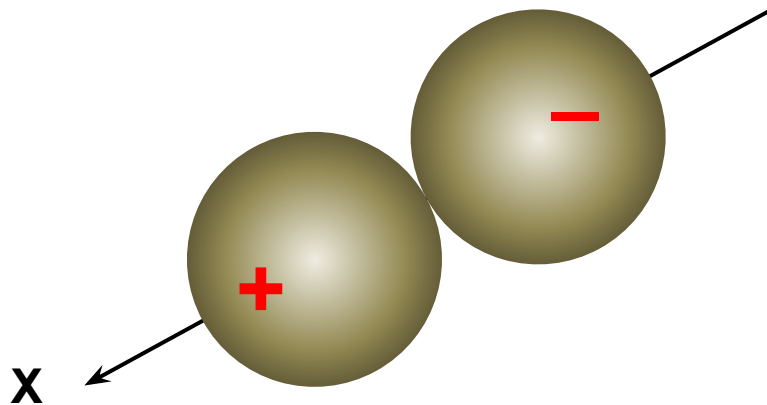
Полярная диаграмма

$$2p_z = R \cdot \cos \theta$$

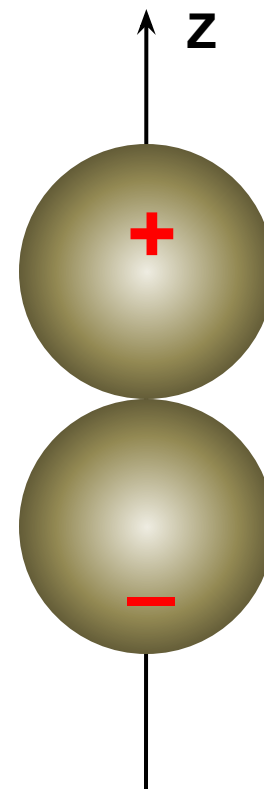
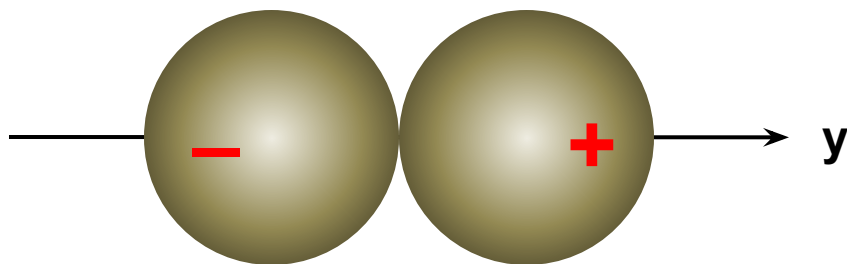


Полярная диаграмма

$$2p_x = R \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$$

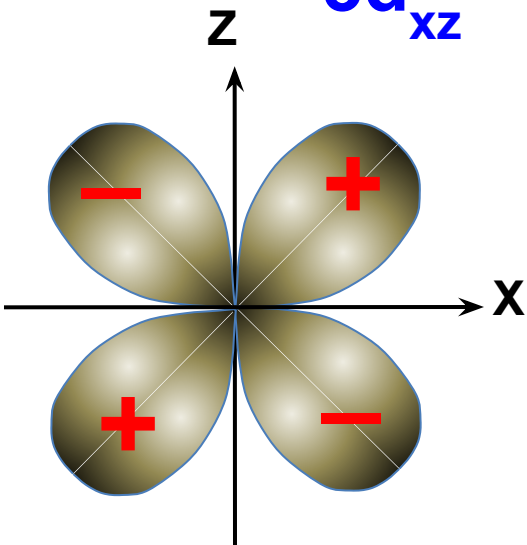


$$2p_y = R \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$$

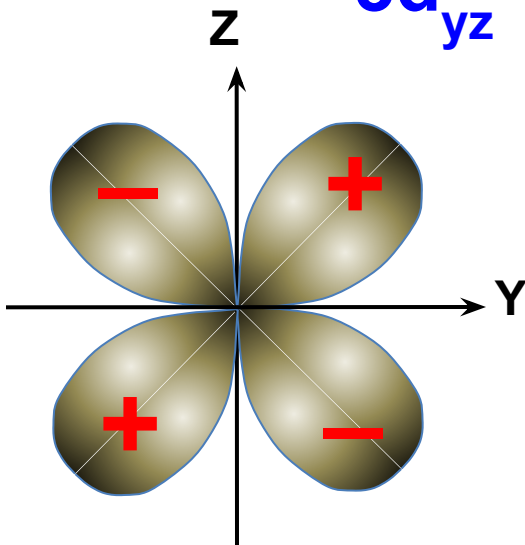


$$2p_z = R \cdot \cos \theta$$

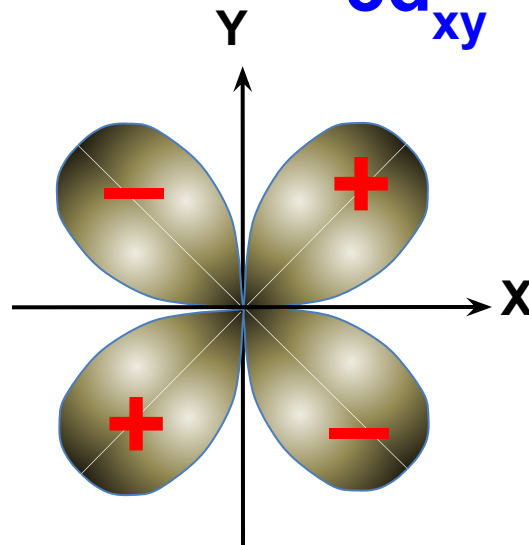
$3d_{xz}$



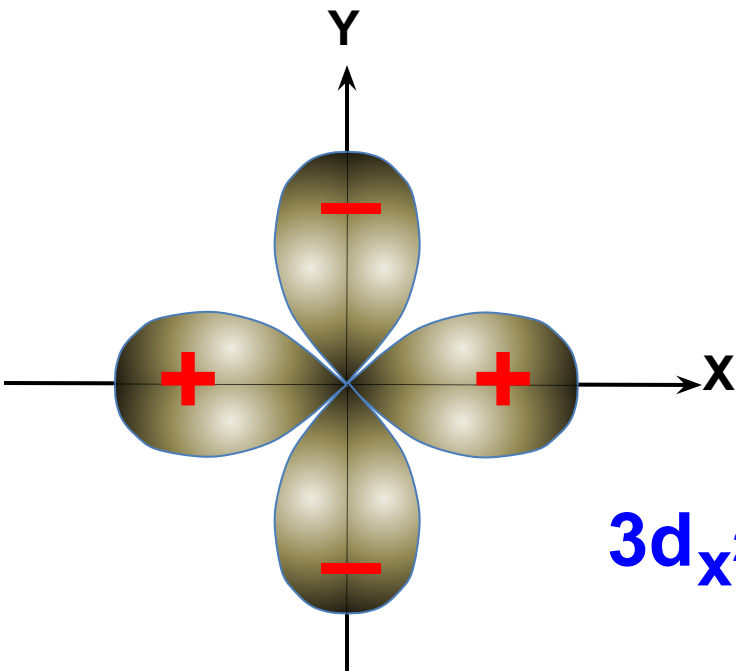
$3d_{yz}$



$3d_{xy}$

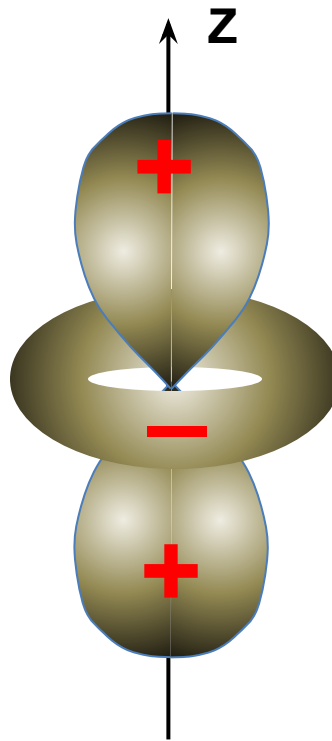


$y$

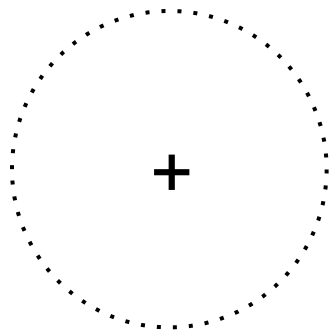


$3d_{x^2 - y^2}$

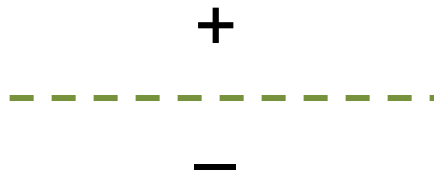
$z$



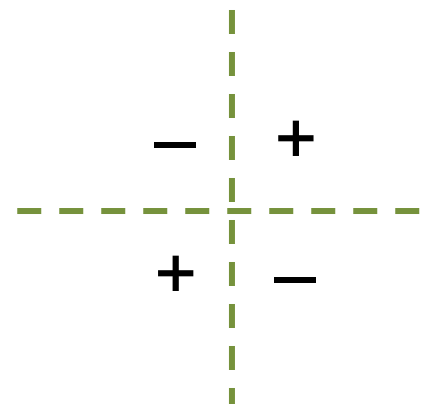
$3d_{z^2}$



***ns***

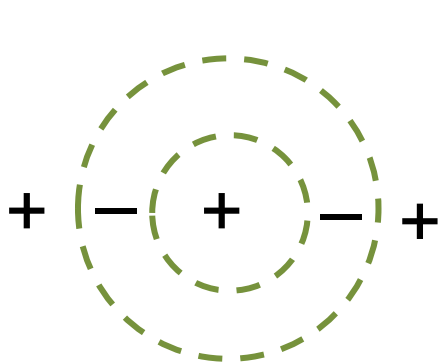


***np***

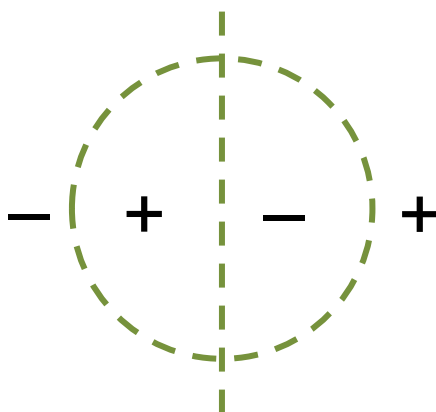


***nd***

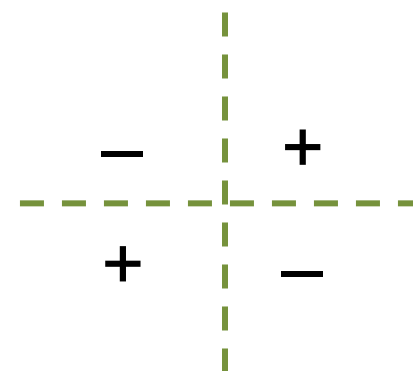
**Число угловых узловых поверхностей равно  $\square$**



***3s***



***3p***



***3d***

**По мере роста квантового числа  $\square$  общее число узловых поверхностей не изменяется, но часть радиальных преобразуется в угловые**

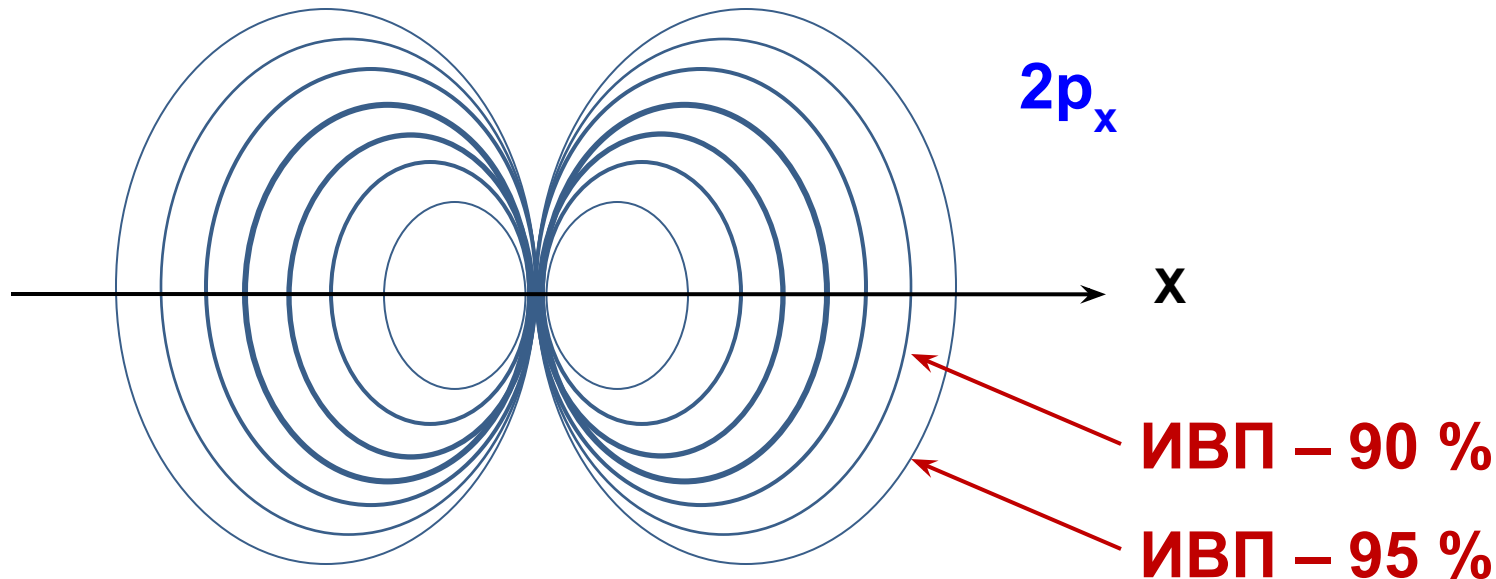


# Изовероятные поверхности (ИВП)

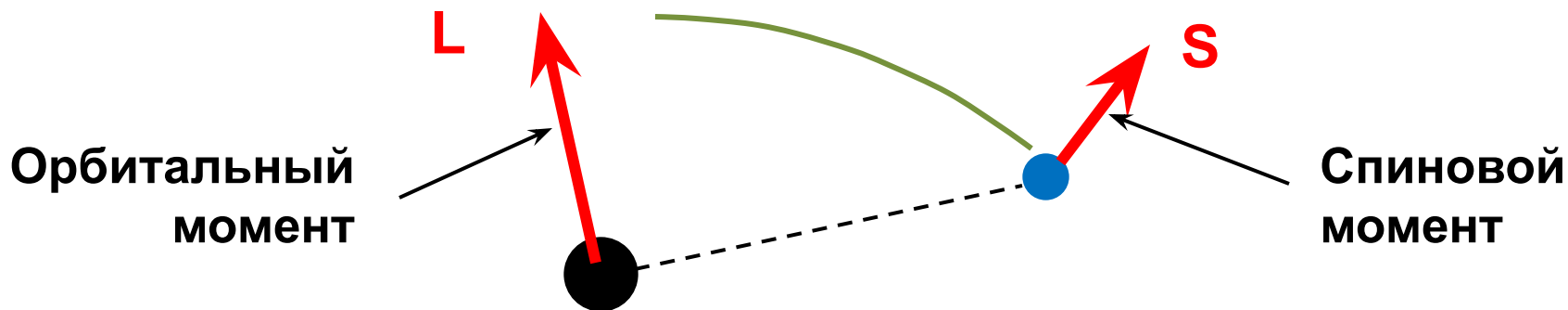
$$|\Psi(r, \theta, \phi)|^2 = \text{const}$$

$$r = f(\theta, \phi)$$

Для того, чтобы получить представление о распределении плотности электронного облака, необходимо располагать большим набором ИВП с разными значениями вероятности



# Спиновые характеристики электрона



**Модуль**  $|\mathbf{S}|^2 = \hbar^2 [s(s+1)]$

$s$  — спиновое квантовое число

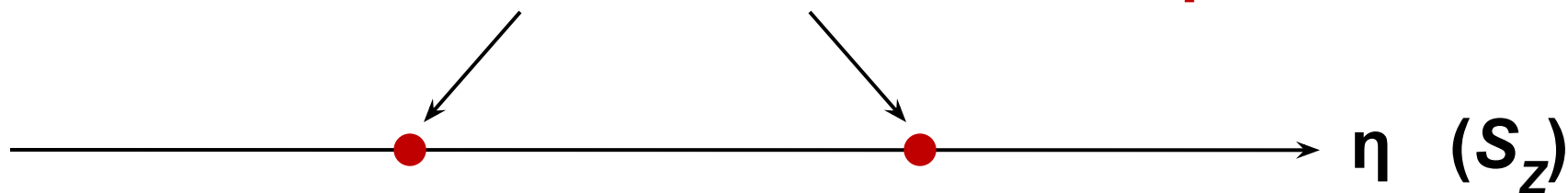
**Проекция**  $S_z = \hbar \cdot m_s$

$m_s$  — магнитное спиновое квантовое число

$$s = 1/2$$

$$m_s = (+1/2; -1/2)$$

## Спиновые состояния электрона



**$\beta$** -состояние

$$m_s = -1/2$$

$$S_z = -\hbar/2$$

**$\alpha$** -состояние

$$m_s = +1/2$$

$$S_z = +\hbar/2$$

$$\Psi(r, \theta, \varphi)$$



$$\Psi(r, \theta, \varphi, \eta)$$

$$\Psi(r, \theta, \varphi, \eta) = \Psi(r, \theta, \varphi) \cdot X(\eta)$$

Пространственный  
множитель

Спиновой  
множитель

# Квантовые числа

$$\{n, \square, m_{\square}, s, m_s\} \quad \{n, \square, m_{\square}\} \quad \{s, m_s\}$$

$$\Psi(r, \theta, \varphi, \eta) = \Psi(r, \theta, \varphi) \cdot X(\eta)$$

Атомная  
спин-орбиталь  
(АСО)

Атомная  
орбиталь  
(АО)

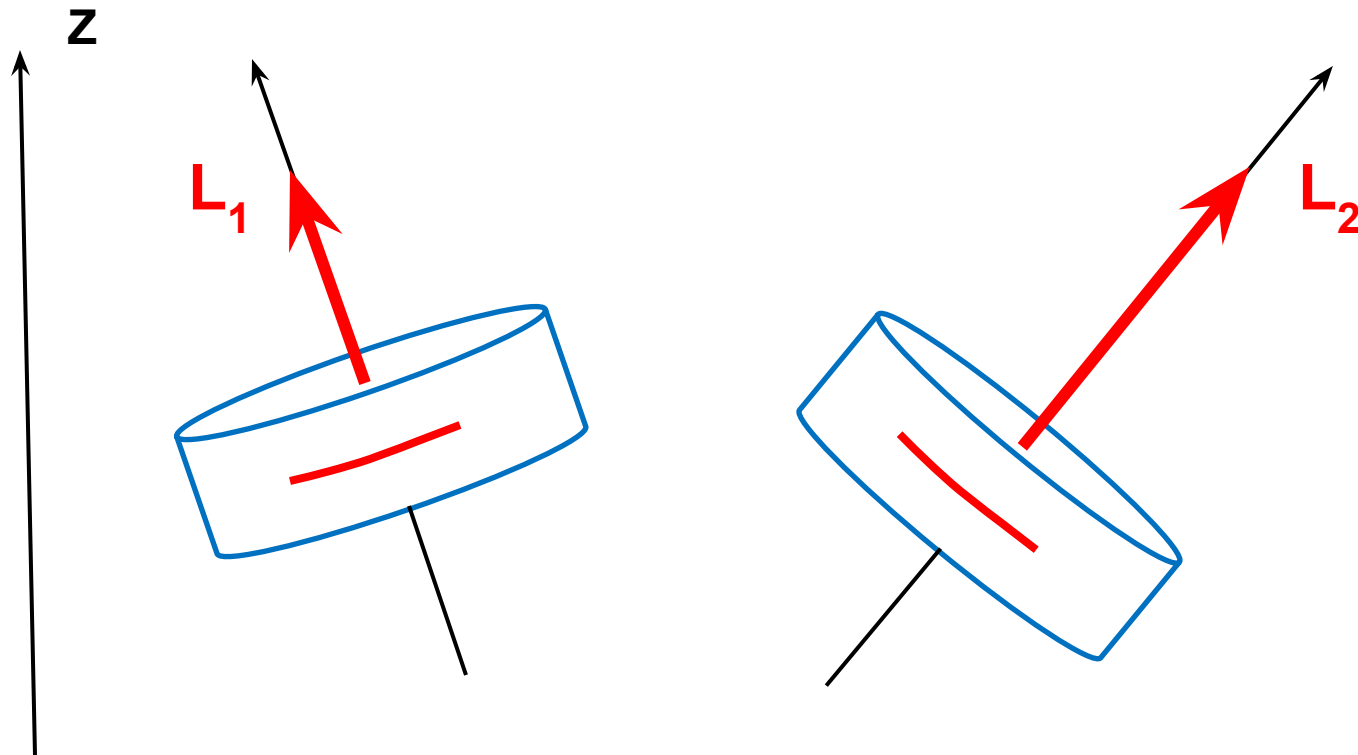
$$s = \text{const} \\ |S| = \text{const}$$

## Наблюдаемые

$$\{n, \square, m_{\square}, s, m_s\} \\ \{E, |L|, L_z, |S|, S_z\}$$

$$\{n, \square, m_{\square}, m_s\} \\ \{E, |L|, L_z, S_z\}$$

# Спин-орбитальное взаимодействие



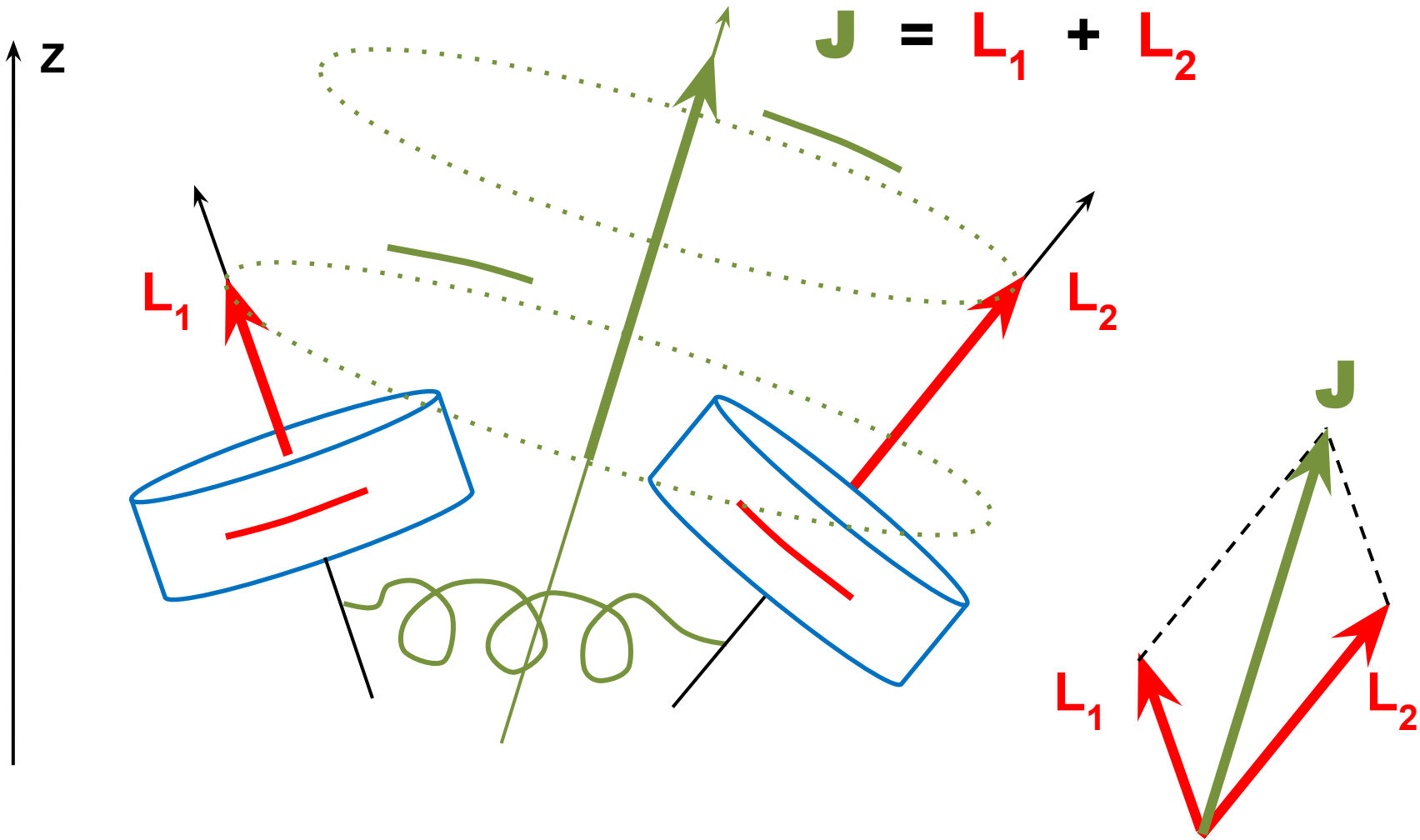
$$|L_1| = \text{const}$$

$$L_{1z} = \text{const}$$

$$|L_2| = \text{const}$$

$$L_{2z} = \text{const}$$

Закон сохранения момента импульса



~~$|L_1| = \text{const}$~~

~~$|L_2| = \text{const}$~~

$|J| = \text{const}$

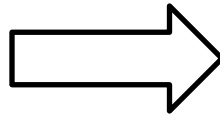
~~$L_{1z} = \text{const}$~~

~~$L_{2z} = \text{const}$~~

$J_z = \text{const}$

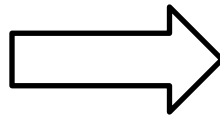
## Несвязанные гироскопы

$$\begin{pmatrix} |L_1| \\ |L_2| \\ L_{1z} \\ L_{2z} \end{pmatrix}$$



## Связанные гироскопы

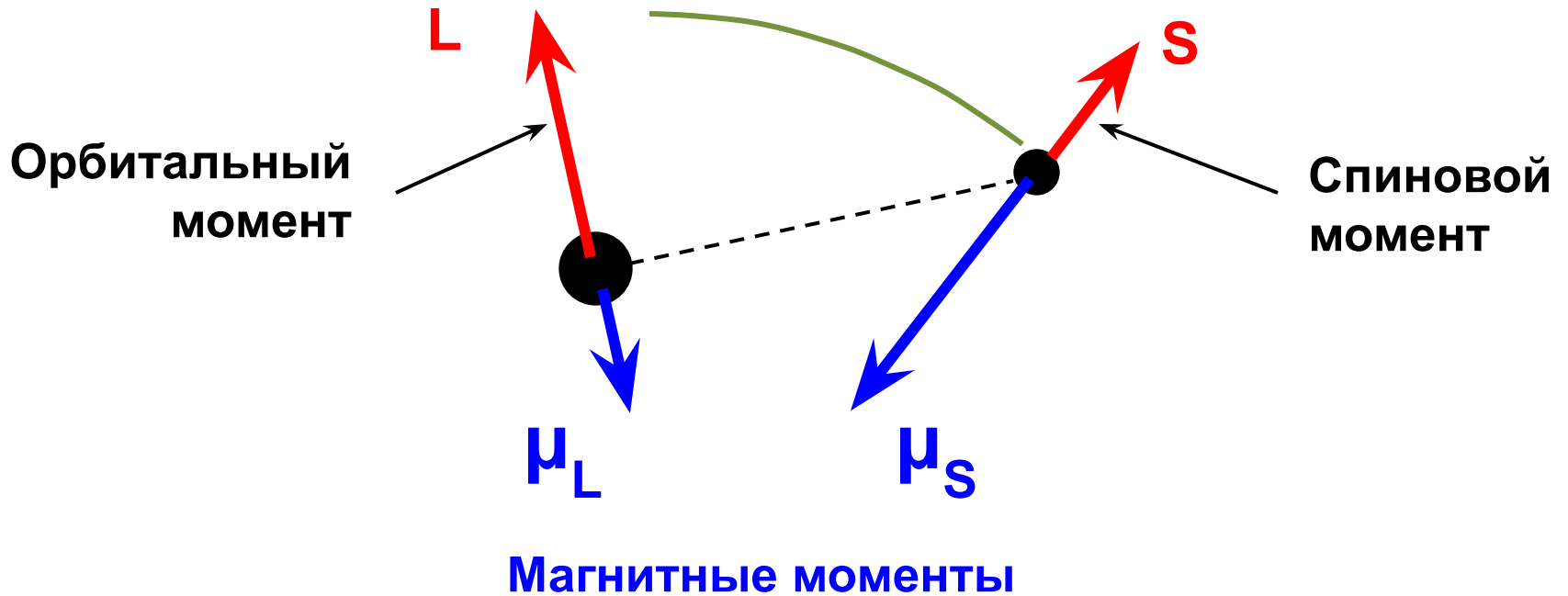
$$\begin{pmatrix} |L_1| \\ |L_2| \\ |J| \\ J_z \end{pmatrix}$$



Закон сохранения момента выполняется для обоих векторов ( $L_1$  и  $L_2$ ) по отдельности

Закон сохранения момента выполняется только для глобального вектора  $J = L_1 + L_2$

# Атом водорода



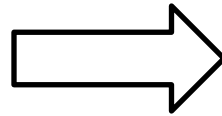
---

Магнитные моменты взаимодействуют между собой —  
**спин-орбитальное взаимодействие**



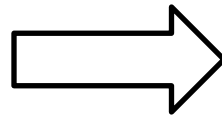
## Нерелятивистская модель

$$\begin{pmatrix} |L| \\ |S| \\ L_z \\ S_z \end{pmatrix}$$



## Релятивистская модель

$$\begin{pmatrix} |L| \\ |S| \\ |J| \\ J_z \end{pmatrix}$$

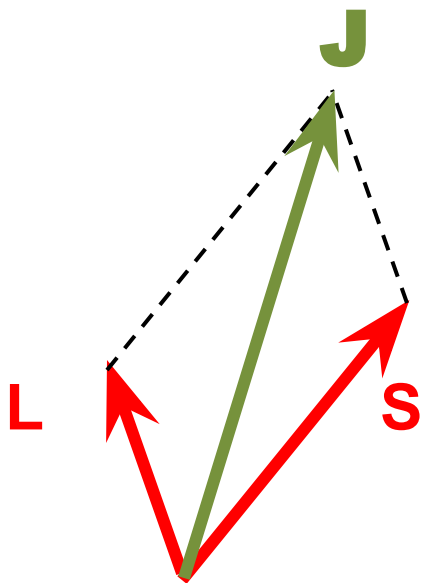


$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

$|J|$  — модуль вектора полного механического момента

$J_z$  — проекция вектора полного механического момента

# Вектор полного механического момента



$$|J|^2 = \hbar^2 [j(j+1)]$$

$$J_z = \hbar \cdot m_j$$

$$j = (\hbar + s), (\hbar + s) - 1, \dots, | \hbar - s |$$

↑↑
↑ ↗
↑↓

$$m_j = -j, -j+1, \dots, +j$$

$$ns \quad \ell = 0 \quad s = 1/2$$

$$j = 1/2$$

$$m_j = \{ -1/2 \quad +1/2 \}$$

---

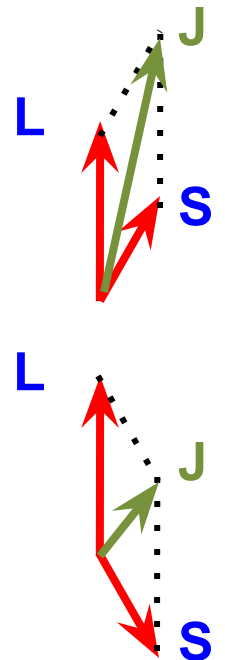
$$np \quad \ell = 1 \quad s = 1/2$$

$$j_1 = \ell + s = 3/2$$

$$m_{j_1} = \{ -3/2 \quad -1/2 \quad +1/2 \quad +3/2 \}$$

$$j_2 = | \ell - s | = 1/2$$

$$m_{j_2} = \{ -1/2 \quad +1/2 \}$$



$$nd \quad \square = 2 \quad s = 1/2$$

$$j_1 = \square + s = 5/2$$

$$m_{j_1} = \{ -5/2 \quad -3/2 \quad -1/2 \quad +1/2 \quad +3/2 \quad +5/2 \}$$

$$j_2 = | \square - s | = 3/2$$

$$m_{j_2} = \{ -3/2 \quad -1/2 \quad +1/2 \quad +3/2 \}$$

## Нерелятивистские состояния

$$\{n, \square, m_{\square}, s, m_s\}$$
$$\{E, |L|, L_z, |S|, S_z\}$$

$$\{n, \square, m_{\square}, m_s\}$$
$$\{E, |L|, L_z, S_z\}$$

## Релятивистские состояния

$$\{n, \square, s, j, m_j\}$$
$$\{E, |L|, |S|, |J|, J_z\}$$

$$\{n, \square, j, m_j\}$$
$$\{E, |L|, |J|, J_z\}$$

Нерелятивистская  
номенклатура

$$n \quad \square \quad m$$

Релятивистская  
номенклатура

$$2s+1 \quad \square \quad j$$

$$m_l = -1 \quad 0 \quad +1$$

$2p_{-1}$	$2p_0$	$2p_{+1}$
-----------	--------	-----------

$$m_s = +1/2$$

$2p_{-1}$	$2p_0$	$2p_{+1}$
-----------	--------	-----------

$$m_s = -1/2$$

$2s_0$

$$m_l = -1 \quad 0 \quad +1$$

$1s_0$

$$m_j = -3/2 \quad -1/2 \quad +1/2 \quad +3/2$$

$2p_{3/2}$	$2p_{3/2}$	$2p_{3/2}$	$2p_{3/2}$
------------	------------	------------	------------

$$j = 3/2$$

$2p_{1/2}$	$2p_{1/2}$
------------	------------

$$j = 1/2$$

$2s_{1/2}$

$$m_j = -1/2 \quad +1/2$$

$2s_{1/2}$

$$m_l = -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$$

$3d_{-2}$	$3d_{-1}$	$3p_0$	$3d_{+1}$	$3d_{+2}$
-----------	-----------	--------	-----------	-----------

$$m_s = +1/2$$

$3d_{-2}$	$3d_{-1}$	$3d_0$	$3d_{+1}$	$3d_{+2}$
-----------	-----------	--------	-----------	-----------

$$m_s = -1/2$$

$$m_l = -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$$

$$m_j = -5/2 \quad -3/2 \quad -1/2 \quad +1/2 \quad +3/2 \quad +5/2$$

$2d_{5/2}$	$2d_{5/2}$	$2d_{5/2}$	$2d_{5/2}$	$2d_{5/2}$	$2d_{5/2}$
------------	------------	------------	------------	------------	------------

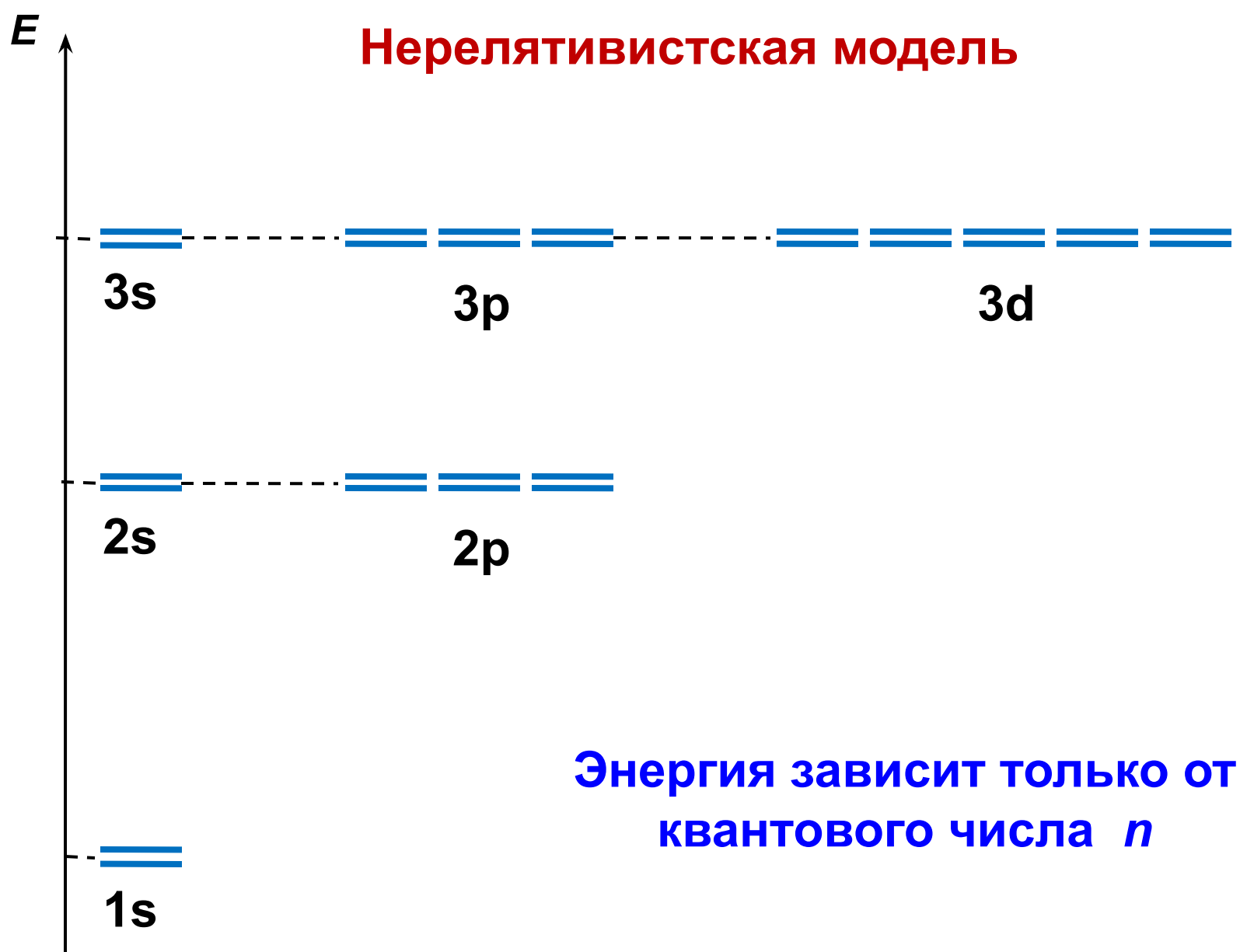
$$j = 5/2$$

$2d_{3/2}$	$2d_{3/2}$	$2d_{3/2}$	$2d_{3/2}$
------------	------------	------------	------------

$$j = 3/2$$

$$m_j = -3/2 \quad -1/2 \quad +1/2 \quad +3/2$$

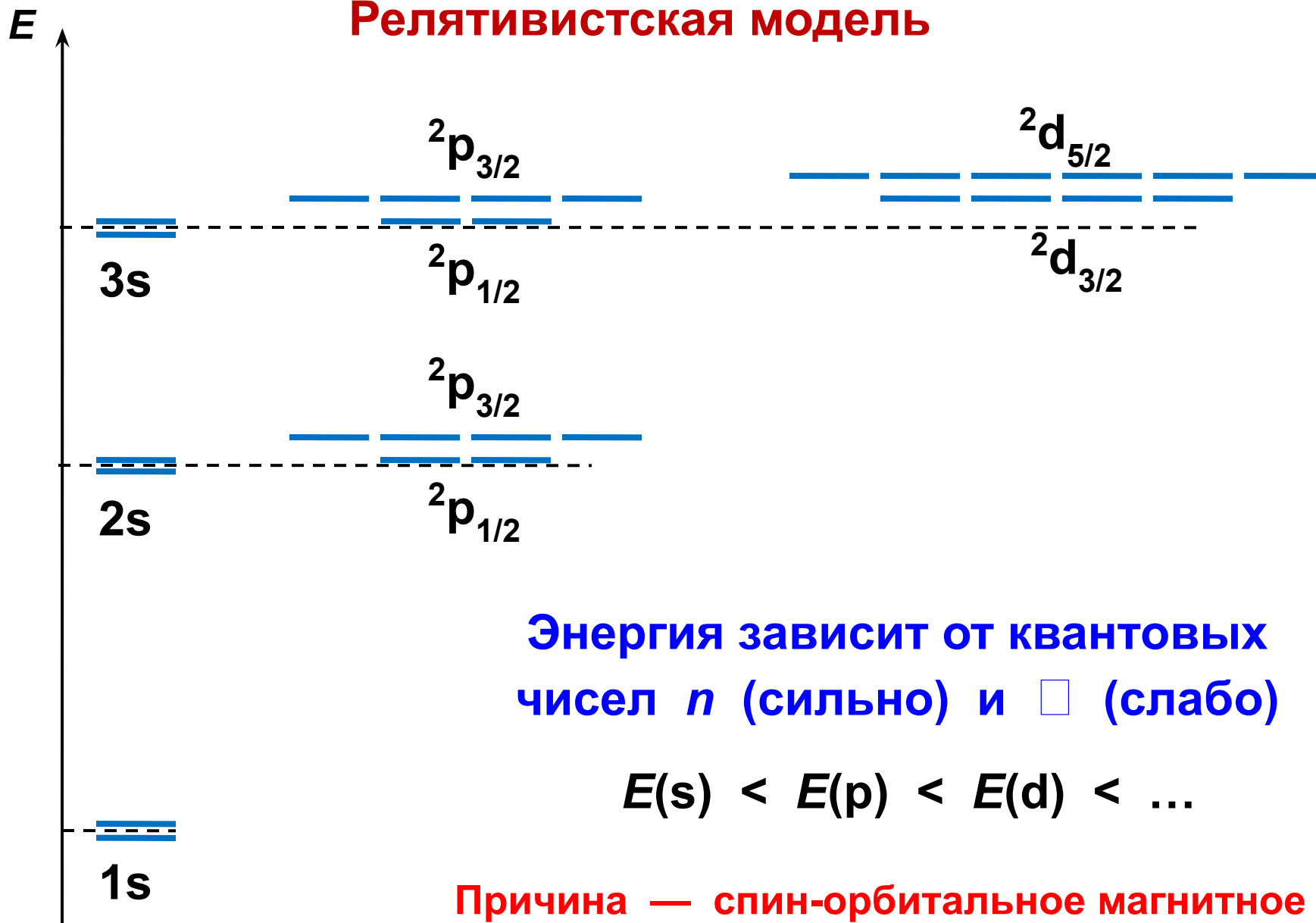
# Нерелятивистская модель



Энергия зависит только от  
квантового числа  $n$



# Релятивистская модель



Энергия зависит от квантовых чисел  $n$  (сильно) и  $l$  (слабо)

$$E(s) < E(p) < E(d) < \dots$$

Причина — спин-орбитальное магнитное взаимодействие

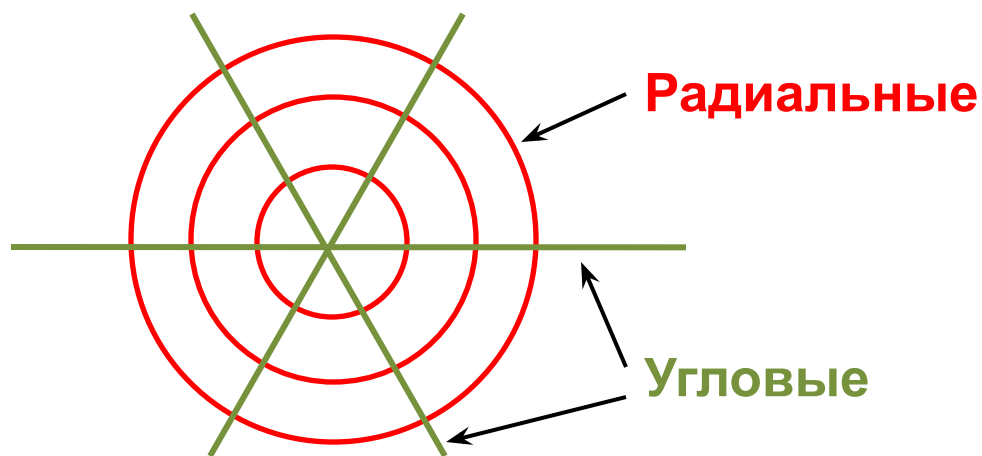
# Домашнее задание

## Задача 6.1.

Описать графически радиальные и угловые зависимости волновой функции и плотности электронного облака для заданного стационарного состояния  $\{ n, \ell, m_\ell, m_s \}$  атома H:

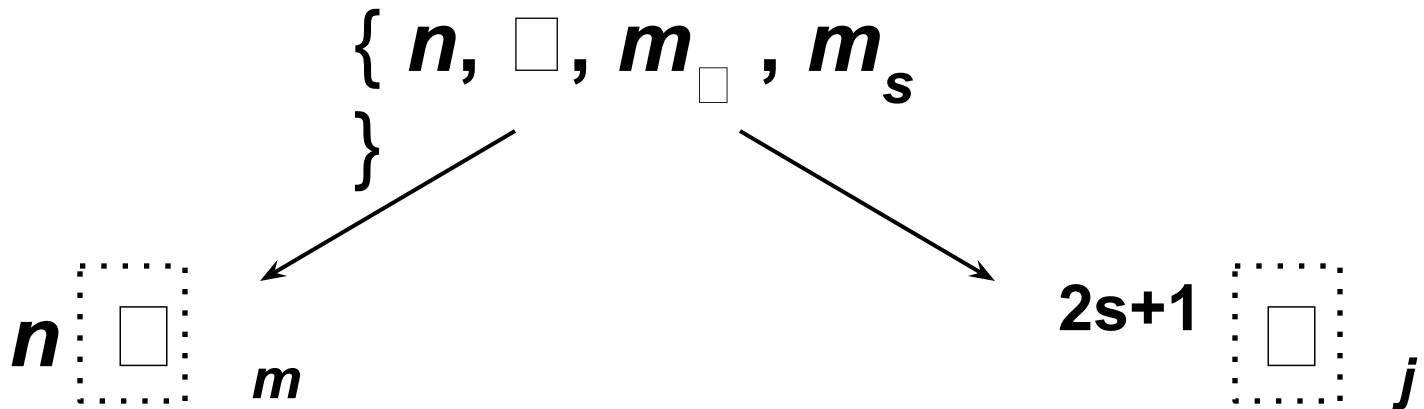
определить число радиальных и угловых узловых поверхностей  $N_{\text{радиальн.}} = ???$ ,  $N_{\text{углов.}} = ???$

нарисовать примерный вид графиков радиальной и угловой зависимостей волновой функции и ее квадрата.



## Задача 6.2.

Для заданного стационарного состояния  $\{ n, \ell, m_\ell, m_s \}$  атома водорода составить нерелятивистские и релятивистские обозначения



## Задача 6.3.

Для заданного стационарного состояния  $\{ n, \ell, m_\ell, m_s \}$  атома водорода вычислить значения наблюдаемых:

1) энергии (в Дж)  $E = ???$

2) модулей и проекций векторов орбитального, спинового и полного механического моментов (в Дж · с)

$$|L| = ??? \quad L_z = ???$$

$$|S| = ??? \quad S_z = ???$$

$$|J_1| = ??? \quad J_{1z} = ??? \quad (2j_1 + 1 \text{ штука})$$

$$|J_2| = ??? \quad J_{2z} = ??? \quad (2j_2 + 1 \text{ штука})$$

---

$$j_1 = \ell + s$$

$$j_2 = | \ell - s |$$