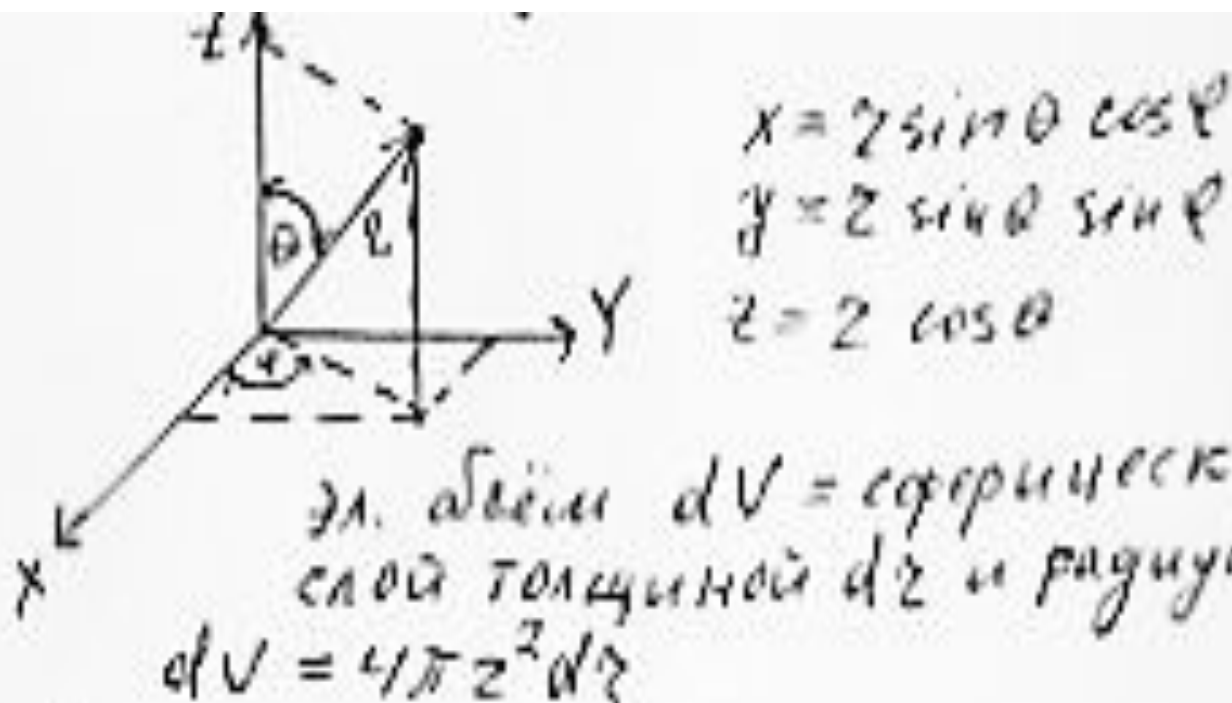


Атом водорода, нормальное состояние атома
гелия. Энергия связи молекулы H_2 .
Квантовый гармонический осциллятор,
ангармонизм. Жесткий ротатор. Спектры
молекул.

доц. Тренин А.Е. (каф.физики.)

Атом водорода Н в сферических координатах



Гамильтониан:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

Основное состояние атома водорода

$$\hat{H}_0 \Psi_{100} = E_0 \Psi_{100}$$

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi} a^3} \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$$

$$a = \text{Борровский радиус} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

$$E_0 = -\frac{e^4 m}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -2,16 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = -13,6 \text{ эВ}$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}; m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}; \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$$

$$dP = \Psi_{100}^2 4\pi r^2 dr; \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \Psi_{100}^2 = 1$$

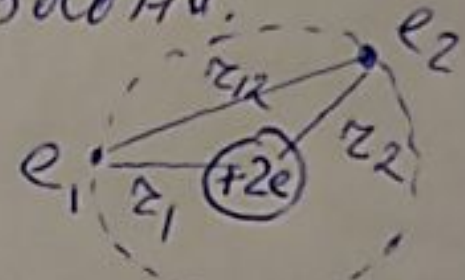
Атом гелия (1)

В системе СГС } $F_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}; U_{B3} = -\frac{ze^2}{r}$
потенциальная }
энергия гелия

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ э.г.}$$

и подобный ему членов равно:

$$U = -\frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \Rightarrow$$



соответствующим этой потенциальной энергии оператор энергии есть

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Атом гелия (2)

а уравнение Шредингера с этим оператором таково:

$$(\Delta_1 + \Delta_2) \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{e_1} + \frac{Ze^2}{e_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = 0, \quad (86.2)$$
$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

Если отбросить здесь член, соответствующий энергии взаимодействия электронов e^2/r_{12} , то остающееся уравнение Шредингера разделяется (), и мы получаем для каждого электрона уравнение вида

$$\Delta \psi_k + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_k + \frac{Ze^2}{r_k} \right) \psi_k = 0, \quad k = 1, 2. \quad (86.3)$$

Атом гелия (3)

Нормальное состояние есть состояние $1s$; его собственная функция есть

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} e^{-\sigma}, \quad (86.5)$$

где

$$\sigma = \frac{Z}{a_1} r.$$

Энергия всей системы равна сумме энергий частей

$$E_0 = 2E_1 = -\frac{mZ^2e^4}{\hbar^2}, \quad (86.6)$$

а собственная функция равна произведению функций ψ_{1s} при $r = r_1$ и $r = r_2$

$$\psi = \frac{Z^3}{\pi a_1^3} e^{-\frac{Z}{a_1} r_1} e^{-\frac{Z}{a_1} r_2}. \quad (86.7)$$

Вводя удобное для дальнейших вычислений обозначение

$$\rho = \frac{2Z}{a_1} r, \quad (86.8)$$

представим (86.7) в виде

$$\psi = \frac{Z^3}{\pi a_1^3} e^{-\frac{\rho_1}{2}} e^{-\frac{\rho_2}{2}} \quad (86.9)$$

Атом гелия (4)

Для решения задачи в первом приближении будем рассматривать потенциальную энергию взаимодействия электронов e^2/r_{12} как возмущение. Мы увидим, что хотя этот возмущающий член в данном случае не может считаться малым, результат в первом приближении получается удовлетворительный.

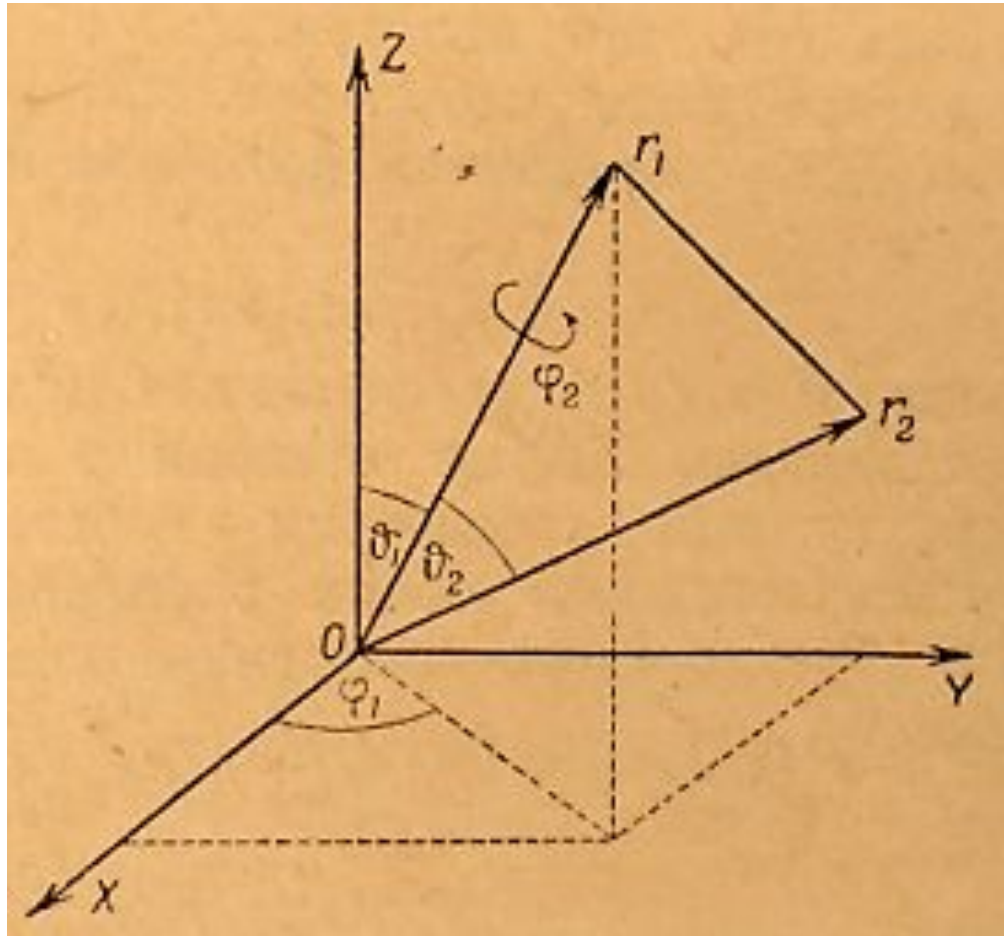
Поправка к энергии в первом приближении равна среднему значению возмущающего члена, усредненному по невозмущенному состоянию, т. е.

$$E' = \int \frac{e^2}{r_{12}} |\psi|^2 d\tau,$$

где элемент объема шестимерного пространства $d\tau$ в сферических координатах равен

$$d\tau = r_1^2 \sin \vartheta_1 dr_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 r_2^2 \sin \vartheta_2 dr_2 d\vartheta_2 d\varphi_2. \quad (86.10)$$

Атом гелия (5)



Атом гелия (6)

Для вычисления будем пользоваться вместо r_k переменными ρ_k , построенными соответственно формуле (86.8):

$$r_{12} = \frac{a_1}{2Z} \rho_{12}, \quad r_1 = \frac{a_1}{2Z} \rho_1, \quad r_2 = \frac{a_1}{2Z} \rho_2,$$

$$d\tau = \left(\frac{a_1}{2Z}\right)^6 \rho_1^2 \sin \vartheta_1 d\rho_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \rho_2^2 \sin \vartheta_2 d\rho_2 d\vartheta_2 d\varphi_2.$$

Мы получим тогда

$$E' = \frac{Ze^2}{2^5 \pi^2 a_1} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{e^{-(\rho_1 + \rho_2)}}{\rho_{12}} \rho_1^2 d\rho_1 \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \rho_2^2 d\rho_2 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2. \quad (86.11)$$

Входящий в эту формулу шестикратный интеграл равен $20\pi^2$ *). Мы получаем таким образом

$$E' = \frac{Ze^2}{2^5 \pi^2 a_1} \cdot 20\pi^2 = \frac{Ze^2}{2a_1} \cdot \frac{5}{4} = \frac{5}{4} \cdot \frac{mZe^4}{2\hbar^2} = \frac{5}{4} ZE_H, \quad (86.12)$$

Атом гелия (7)

где E_H — энергия первого водородного уровня (при $Z = 1$ и $n = 1$). Итак, энергия нормального состояния гелия в первом приближении равна

$$E = E_0 + E' = - \left(2 \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} - \frac{5}{4} Z \frac{me^4}{2\hbar^2} \right) = - \left(2Z^2 - \frac{5}{4} Z \right) E_H. \quad (86.13)$$

Величина E_H известна:

$$E_H = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13,60 \text{ эВ.}$$

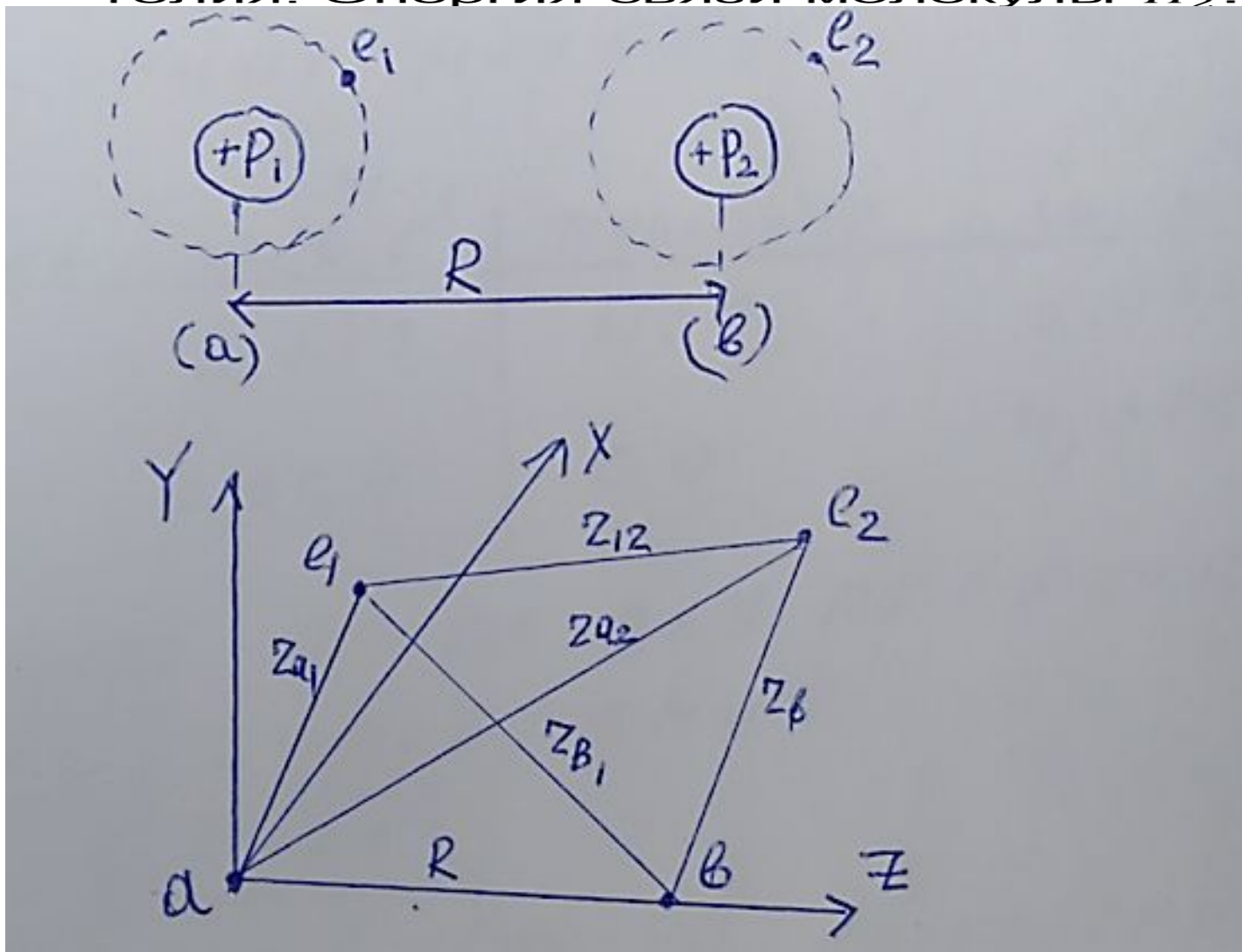
Поэтому (86.13) дает возможность вычислить энергию первого уровня гелия ($Z = 2$) или подобных ему ионов ($Z = 3, 4, \dots$). Эта энергия, взятая со знаком плюс, очевидно, равна энергии полной ионизации атома в нормальном состоянии.

гелий $Z = 2 \Rightarrow$ (согласно 86.13) имеем

$$-(E_0 - E') = 74,42 \text{ эВ}$$

$$\text{эксперимент} - (E_0 - E')_{\text{теор}} = 78,62 \text{ эВ}$$

Атом водорода, нормальное состояние атома гелия. Энергия связи молекулы H_2 .



Гамильтониан системы

$$\hat{H} = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{z_{b1}} + \frac{1}{z_{a2}} - \frac{1}{z_{12}} - \frac{1}{R} \right)$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \Rightarrow \text{УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА}$$

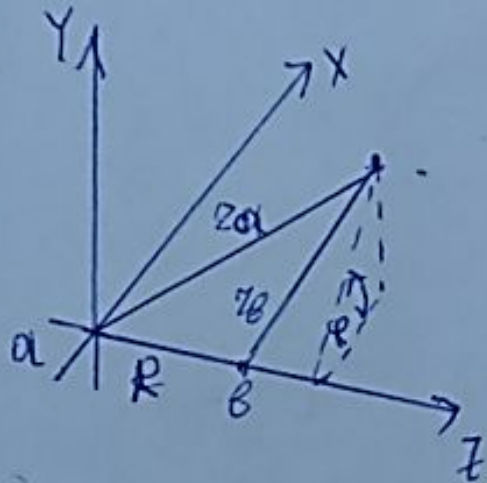
$$\Psi_S = C_S (\Psi_{ab} + \Psi_{ba}); \quad \Psi_{ab} = \Psi_{100}(a,1) \cdot \Psi_{100}(b,2)$$

$$\Psi_A = C_A (\Psi_{ab} - \Psi_{ba}); \quad \Psi_{ba} = \Psi_{100}(b,1) \cdot \Psi_{100}(a,2)$$

$$C_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}; \quad C_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

$$S = \int \Psi_{ab} \Psi_{ba} dV_1 dV_2; \quad \dots$$

Система координат с двумя центрами



Эллиптические
(не ортогональные
координаты) $\Rightarrow \mu, \nu, \rho$

$$\mu = \frac{z_a + z_b}{R}, \quad \nu = \frac{z_a - z_b}{R}, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{y}{x}$$

$$\int F(x, y, z) dV = \frac{R^3}{2} \int_0^{\pi} d\mu \int_{-1}^{+1} d\nu (\mu^2 - \nu^2) \int_0^{2\pi} F d\varphi$$

$$\Downarrow$$

$$z_a = \frac{1}{2} R(\mu + \nu), \quad z_b = \frac{1}{2} R(\mu - \nu)$$

пример: $\int \psi_a \psi_b dV = (1 + \rho + \frac{\rho^2}{3}) e^{-\rho}; \quad \rho = R \cdot z$

$$\psi_a = \left(\frac{R^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-z z_a); \quad \psi_b = \left(\frac{R^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-z z_b)$$

$$\iint \frac{1}{z_{12}} \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) dV_1 dV_2 = \frac{5}{8} z$$

Энергия связи (1)

$$E_S = 2E_0 + \frac{C+A}{1+\beta}$$

$$E_A = 2E_0 + \frac{C-A}{1-\beta}$$

$$C = \int \mathcal{U}_{ab} \Upsilon_{ab}^2 \alpha \alpha_1 \alpha \alpha_2$$

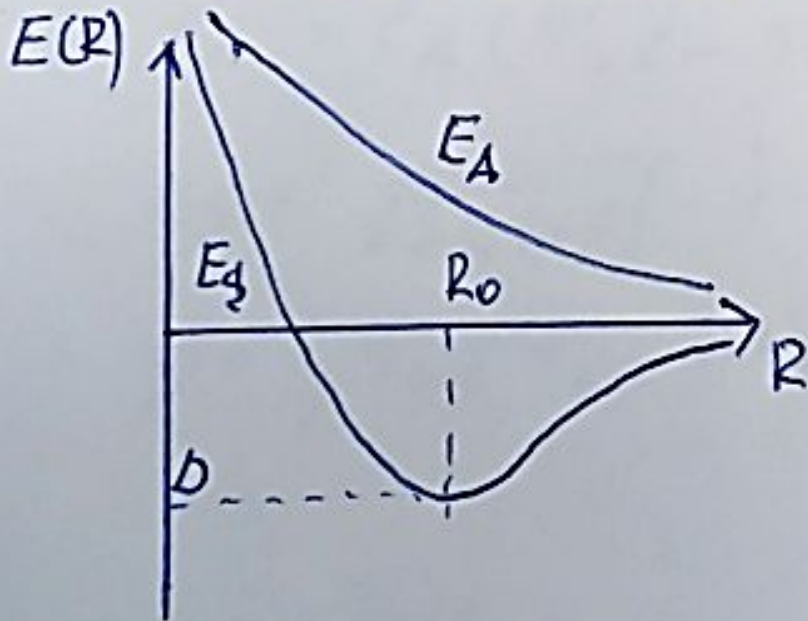
$$\mathcal{U}_{ab} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{2a_2} - \frac{1}{2b_1} + \frac{1}{z_{12}} + \frac{1}{R} \right]$$

C - АНАЛОГ КЛАССИЧЕСКОГО
КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЧАСТИЦ.

Энергия связи (2)

$$A = \int \psi_{a1} \psi_{a2} \psi_{ba} dV_1 dV_2 \Rightarrow$$

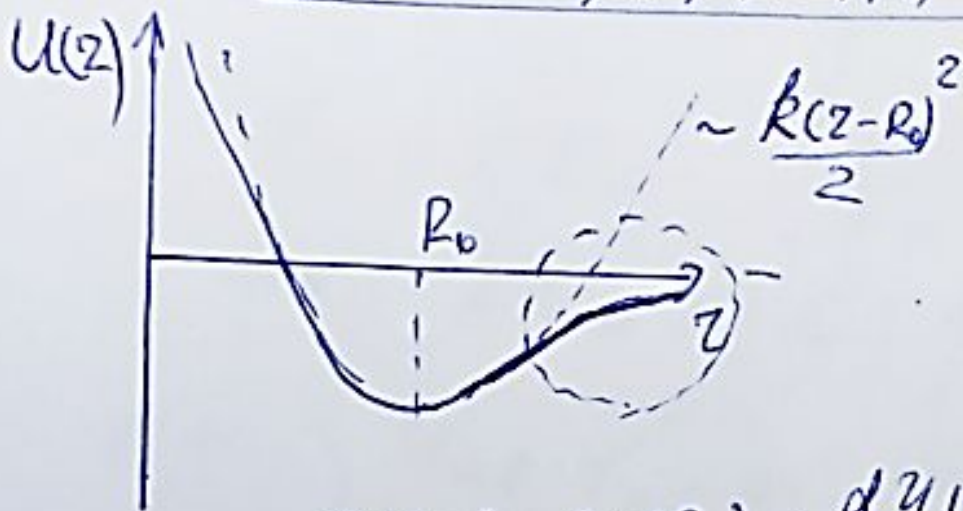
ОБМЕННОЕ ВЗАМОДЕЙСТВИЕ
— КВАНТОВЫЙ ЭФФЕКТ, ОТСУТСТВУЕТ В
КЛАССИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ.



РАСЧЁТ: $R_0 = 1,51 \text{ \AA}$
 $D = 3,2 \text{ эВ}$

ЭКСПЕРИМЕНТ:
 $R_0 = 1,4 \text{ \AA}$
 $D = 4,7 \text{ эВ}$

Квантовый гармонический осциллятор (1)



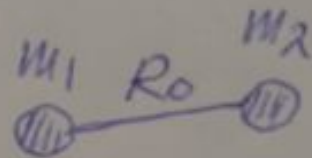
$$U(z) = U(R_0) + \left. \frac{dU}{dz} \right|_{R_0} (z - R_0) + \left. \frac{d^2U}{dz^2} \right|_{R_0} \frac{1}{2} (z - R_0)^2 + \dots$$
$$\approx \frac{k}{2} x^2; \quad x = (z - R_0); \quad k = \left. \frac{d^2U}{dz^2} \right|_{R_0}; \quad x \ll 1$$

⇒ ОБЛАСТЬ АНГАРМОНИЧНОСТИ ⇒
НЕОБХОДИМО УЧТЫВАТЬ ЧЛЕН
 $\sim (z - R_0)^n$, где $n > 2$

Квантовый гармонический осциллятор (2)

$$U(x) = \frac{k}{2} x^2 \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Для двухатомной молекулы



$$m \Rightarrow \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{ПРИВЕДЕННАЯ МАССА})$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T}; \quad T - \text{период колебаний.}$$

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{k}}; \quad k \hat{=} \frac{F}{x} = \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}} \right] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{с}^2} \right]$$

Стационарное уравнение Шредингера

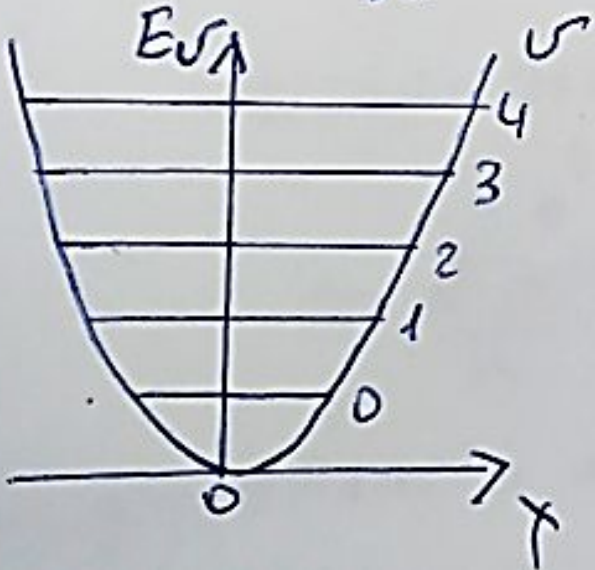
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{\mu \omega^2}{2} x^2 \right) \psi = 0$$

Квантовый осциллятор (3)

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega; \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \Rightarrow$$

КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ
КВАНТОВОЕ ЧИСЛО

$$E_0 = \frac{\hbar \omega}{2} \Rightarrow \text{НУЛЕВАЯ ЭНЕРГИЯ}$$



$$\psi_0(x) = C_0 \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right)$$

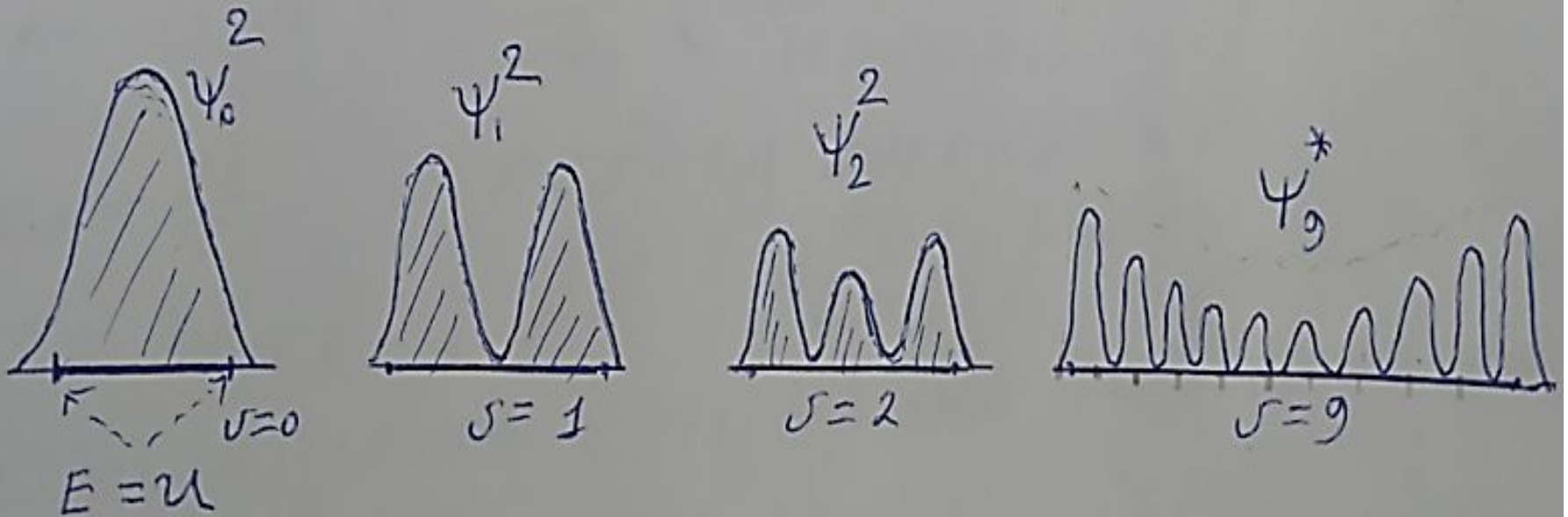
$$\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$$

$$\int_0^\infty \psi_0^2 dx = 1 \Rightarrow C_0 = \left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{1/4}$$

Квантовый осциллятор (4)

КЛАССИЧЕСКАЯ АМПЛИТУДА
КОЛЕБАНИЙ:

$$E_{\nu} = \frac{1}{2} k A_{\nu}^2 \Rightarrow A_{\nu} \sim \sqrt{E_{\nu}}$$



Квантовый осциллятор (5)

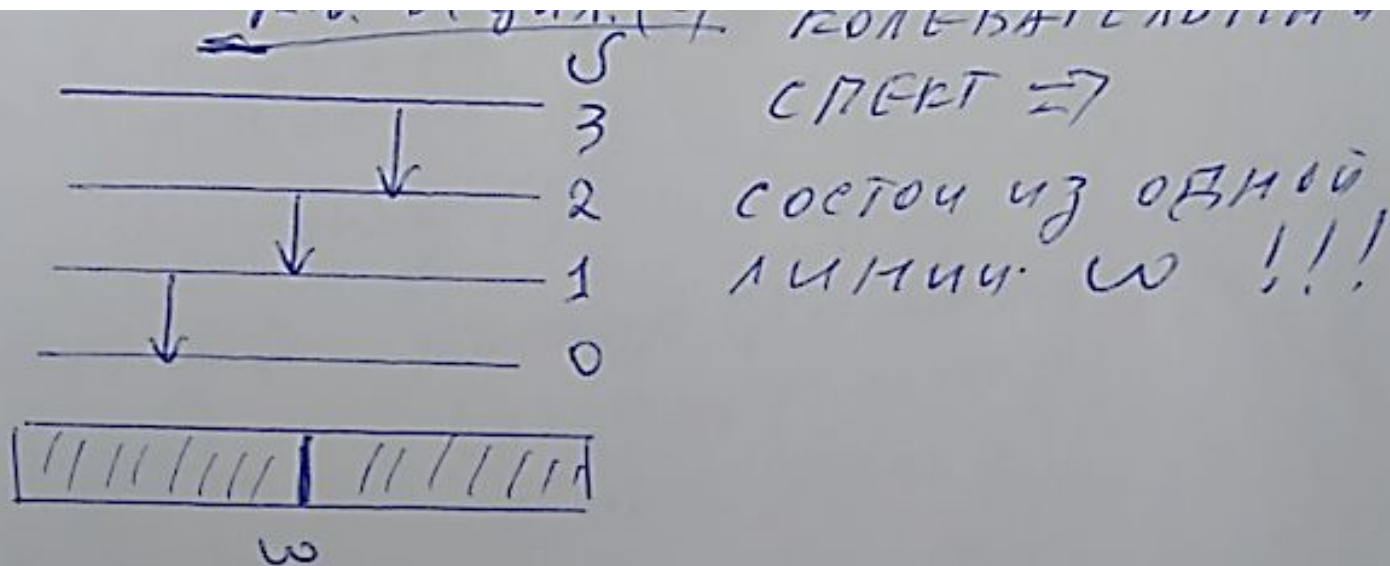
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ НЕКОТОРЫХ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

МОЛЕКУЛА	$\omega, 10^{14} \text{ c}^{-1}$	МОЛЕКУЛА	$\omega, 10^{14} \text{ c}^{-1}$
H_2	8,279	HCl	5,632
O_2	2,997	CO	4,088

ПРАВИЛО ОТБОРА ДЛЯ ПЕРЕХОДА
МЕЖДУ УРОВНЯМИ:

$$|\Delta J| = \pm 1$$

Квантовый осциллятор (6)



АНГАРМОНИЗМ:

γ - коэффициент аНГАРМОНИЧНОСТИ

$$\text{HCl} \Rightarrow \gamma = 0,0201 ; \text{N}_2 \Rightarrow \gamma = 4,36 \cdot 10^{-3}$$
$$\text{O}_2 \Rightarrow \gamma = 9,46 \cdot 10^{-3} ; \text{CO} \Rightarrow \gamma = 5,83 \cdot 10^{-3}$$

Квантовый осциллятор (7)

ЭНЕРГИЯ КОЛЕБАНИЯ

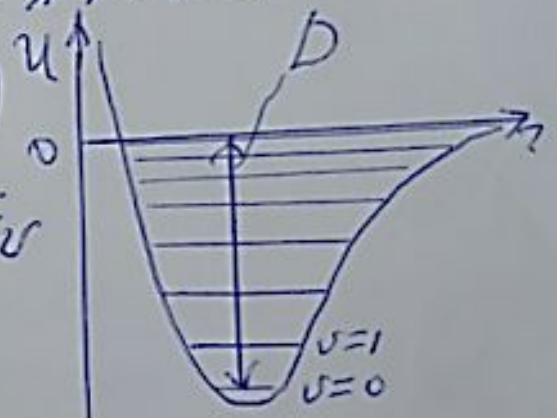
АНГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

$$E_\nu = \hbar\omega \left(\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - f \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \right)$$

$$E_{\nu+1} - E_\nu = \hbar\omega (1 - 2f(\nu+1)) = \Delta E_\nu$$

$$\nu_{\max} = \frac{1}{2f} - \frac{1}{2} \quad (\Delta E_{\nu_{\max}} = 0)$$

$$E_{\nu_{\max}} = \frac{\hbar\omega}{4f} \quad ; \quad E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$$



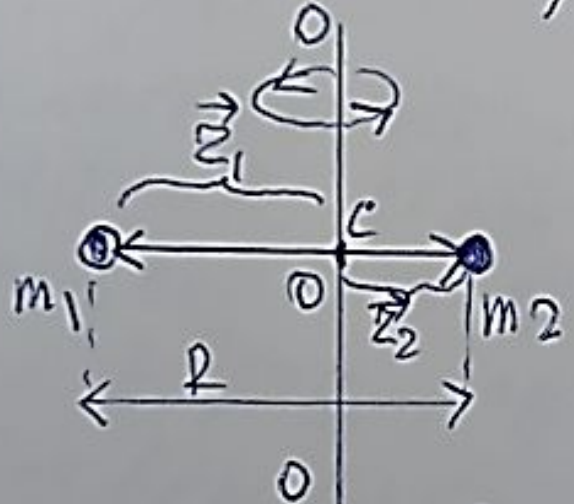
D - ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

$$D = \frac{\hbar\omega}{4f} (1 - 2f) = E_{\nu_{\max}} - E_0$$

$\text{HCl} \Rightarrow D = 4,43 \text{ эВ}$, $\text{CO} \Rightarrow D = 11,4 \text{ эВ}$

Жесткий ротатор (1)

жесткий ротатор ($R = \text{const}$)
 (C) - центр масс



$$\vec{z}_c = \frac{m_1 \cdot z_1 + m_2 \cdot z_2}{m_1 + m_2}$$

$$L = \frac{m_1 z_1 - m_2 z_2}{m_1 + m_2}; \quad z_1 + z_2 = R$$

$$z_1 = \frac{m_2 R}{m_1 + m_2}; \quad z_2 = \frac{m_1 R}{m_1 + m_2}$$

Момент инерции:

$$J_0 = m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 = \mu \cdot R^2, \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Ротатор (2)

молекула	$10^{-40} \text{ г}\cdot\text{см}^2$ J_0	R (10 см) ⁻²	молекула	$10^{-40} \text{ г}\cdot\text{см}^2$ J_0	R (10 см) ⁻²
H ₂	0,46	0,74	HCl	2,65	1,28
O ₂	19,0	1,20	CO	14,5	1,13

КВАНТОВАНИЕ МОМЕНТА ИЛИУСА

В классической физике

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$



В квантовой физике

$$\vec{M} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}; \quad \Psi = \Psi(\theta, \varphi)$$

Ротатор (3)

$$\hat{M}^2 \psi = M^2 \psi \Rightarrow M = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{M}_z \psi = M_z \psi \Rightarrow M_z = m \hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

В классической механике кинетическая энергия вращающегося твёрдого тела определяется формулой:

$$E_k = M^2 / 2J_0, \quad \text{где } M = J_0 \cdot \omega$$

Собственные значения оператора энергии $\hat{E}_k = \hat{M}^2 / 2J_0$ определяются:

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2J_0} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad \text{— вращательное квантовое число}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{l+1} - E_l = \frac{\hbar^2}{2J_0} [(l+1)(l+2) - l(l+1)] = \\ &= \frac{\hbar^2}{J_0} (l+1) \Rightarrow \text{растёт с ростом } l \quad !!! \end{aligned}$$

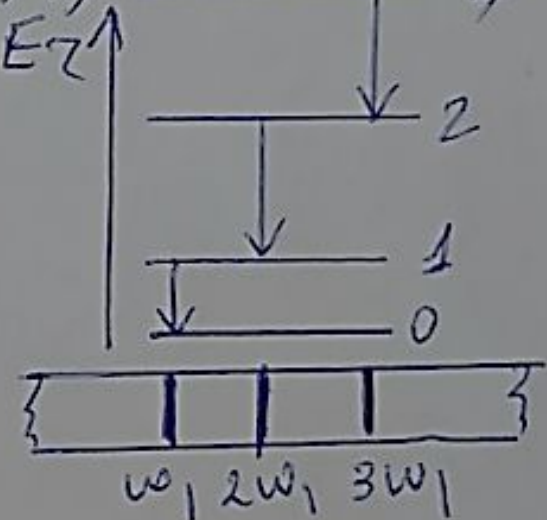
Ротатор (4)

ПРАВИЛО ОТБОРА для квантового числа

$$Z \Rightarrow \Delta Z = \pm 1$$
$$\hbar \omega = \Delta E \Rightarrow \omega = \frac{\hbar}{I_0} (Z+1) = \frac{\omega_1 (Z+1)}{3}$$

$$\omega_1 = \hbar / I_0$$

спектр вращательных
уровней энергии



лежит в далёкой
инфракрасной области
и в области сантиметровых волн.

$$E_Z = B Z(Z+1), \quad B = \frac{\hbar^2}{2mR^2} - \text{ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОСТОЯННАЯ.}$$

Вращательный спектр молекулы (пример) 1

Вращательный спектр молекулы. Оценить, сколько линий содержит чисто вращательный спектр молекулы CO, момент инерции которой $I = 1,44 \cdot 10^{-39}$ г·см² и собственная частота колебаний $\omega = 4,1 \cdot 10^{14}$ с⁻¹?

Р е ш е н и е. Искомое число линий должно быть равно числу вращательных уровней между нулевым и первым возбужденным колебательными уровнями ($\nu = 0$ и $\nu = 1$), интервал между которыми согласно (4.23) равен $\hbar\omega$. Задача, таким образом, сводится к опре-

Вращательный спектр молекулы (пример) (2)

делению максимального вращательного квантового числа r уровня с энергией $\hbar\omega$. Учитывая (5.12), запишем

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2I} r(r + 1),$$

откуда

$$r^2 + r - 2\omega I/\hbar = 0.$$

Решение этого уравнения дает $r_{\text{макс}}$:

$$r_{\text{макс}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4(2\omega I/\hbar)}}{2} \approx 2\omega I/\hbar = 33.$$

Следовательно, чисто вращательный спектр данной молекулы содержит около 30 линий.

Колебательно-вращательная полоса. (1)

Колебательно-вращательная полоса. В середине колебательно-вращательной полосы спектра испускания молекул HCl, где отсутствует «нулевая» линия, запрещенная правилом отбора, интервал между соседними линиями равен $\Delta\omega_0$. Найти расстояние между ядрами молекулы HCl.

Р е ш е н и е. Сначала найдем интервал ΔE между соседними вращательными энергетическими уровнями. Согласно (ΔE),

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{I}(r + 1).$$

Соответствующая ему частота перехода

$$\omega_r = \Delta E/\hbar = (r + 1)\hbar/I.$$

Колебательно-вращательная полоса. (2)

При переходе к соседней линии r меняется на единицу, согласно правилу отбора $\Delta J = \pm 1$: интервал между соседними линиями

$$\Delta\omega = (\Delta r) \cdot \hbar/I = \hbar/I,$$

где $\Delta r = 1$. Остается учесть, что в середине колебательно-вращательной полосы этот интервал будет вдвое больше, а также выражение (\mathcal{J}_0) для момента инерции молекулы. В результате получим $\Delta\omega_0 = 2\Delta\omega = 2\hbar/\mu d^2$, откуда

$$d = \sqrt{2\hbar/\mu\Delta\omega_0},$$

где μ — приведенная масса молекулы, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.