Решение для атома водорода

Лекция 4

Эрвин Шредингер австрийский физик - теоретик

Электрон в кулоновском поле ядра (водородоподобный атом)

- **Протон** закреплен в центре атома и движение электрона можно рассматри-вать в поле фиксированного ядра.
- Задачу можно свести к **одной частице**, движущейся вокруг неподвижного ядра под влиянием заряда ядра, но с массой μ

$$\mu = \frac{m_e M_n}{m_e + M_n} \simeq m_e$$

Операторы T и U

- **Кинетическая энергия.**

Приближение Борна – Оппенгеймера

$T = \Sigma\, T_i = T_e + T_я \approx T_e$, т.к $m_я / m_e \approx 2000$

- **Потенциальная энергия**

$U_{ij} = q_i * q_j / r_{ij}$; **$U_{яе} = - Ze^2/r_{яе}$**
(сГСЕ)

$q_e = - e \quad q_я = +Ze$

Переход к единицам СИ - * $1/4\pi\varepsilon_0$

$U_{яе} = - Ze^2/r_{яе} * 4\pi\varepsilon_0$

Атомные единицы

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 \quad - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\bullet\frac{1}{r}$$

Переход к единицам СИ - * $1/4\pi\varepsilon_0$:

квант действия: □ =

1

масса электрона : m_e =

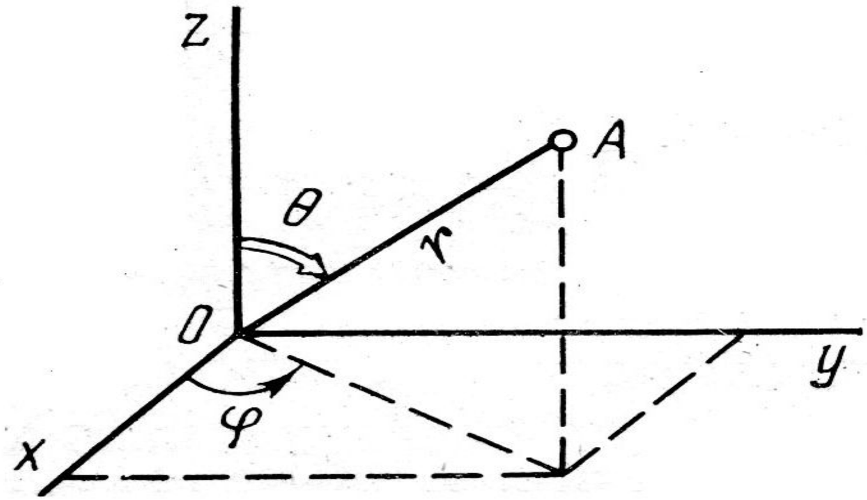
1

заряд электрона : e =

1

длинна: атомный радиус Бора a_0

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$$



Декартова и сферическая системы координат

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{d^2}{d\varphi^2}$$

Алгоритм решения

$$\hat{H}\,\Psi - E\,\Psi = 0$$

$$(\hat{T} + U)\Psi + E\,\Psi = 0$$

$$\left({}^{1}\!/_{2}\nabla^{2} + {}^{Z}\!/_{r} + E\right)\Psi = 0$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\Psi}{dr}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Psi}{d\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} + 2\frac{1}{r}\Psi + 2E\Psi = 0$$

$$\Psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)\,\Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi)$$

Для простоты вывода $\Psi = R*\Theta*\Phi$.

$1/r^2*\partial/\partial r*(r^2\partial R/\partial r)\ \Theta\Phi$ +

+ $1/(r^2\sin\vartheta)*\partial/\partial\vartheta(\sin\vartheta*\partial\Theta/\partial\vartheta)*R\Phi$ +

+$1/(r^2\sin^2\vartheta)*\partial^2\Phi/\partial\phi^2)*R\Theta + (2/r + 2E)R\Theta\Phi = 0$

Помножим обе части этого уравнения на

$$\frac{r^2}{R(r)\,\theta(\vartheta)\Phi(\varphi)}$$

Алгоритм решения

$$\partial/\partial r*(r^2\partial R/\partial r)/R + r^2*(2/r + 2E) + 1/(\sin\vartheta)*\partial/\partial\vartheta(\sin\vartheta*\partial\Theta/\partial\vartheta)/\Theta + 1/(\sin^2\vartheta)*\partial^2\Phi/\partial\phi^2)/\Phi = 0$$

$$\partial/\partial r*(r^2\partial R/\partial r)/R + r^2*(2/r + 2E) = - 1/(\sin\vartheta)*\partial/\partial\vartheta(\sin\vartheta*\partial\Theta/\partial\vartheta)/\Theta - 1/(\sin^2\vartheta)*\partial^2\Phi/\partial\phi^2)/\Phi = l(l+1)$$

$$\partial/\partial r*(r^2\partial R/\partial r)/R + r^2*(2/r + 2E) = l(l+1)$$

Первое уравнение

Алгоритм решения

- Второе уравнение

$-1/(\sin\vartheta)*\partial/\partial\vartheta(\sin\vartheta*\partial\Theta/\partial\vartheta)/\Theta - 1/(\sin^2\vartheta)*\partial^2\Phi/\partial\phi^2)/\Phi = l(l+1)$

Домножим на $\sin^2\vartheta$ *и снова разделим на две части*

$-1/(\sin\vartheta)*\partial/\partial\vartheta(\sin\vartheta*\partial\Theta/\partial\vartheta)/\Theta - l(l+1) = 1/(\sin^2\vartheta)*\partial^2\Phi/\partial\phi^2)/\Phi = m^2$

Алгоритм решения

- Получим окончательно три уравнения

$$\partial/\partial r*(r^2\partial R/\partial r)/R + r^2*(2/r + 2E) = l(l+1)$$

$$\frac{\sin\vartheta}{\Theta(\vartheta)}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta}\right) + l(l+1)\sin^2\vartheta = m^2$$

$$1/(\sin^2\vartheta)*\partial^2\Phi/\partial\phi^2)/\Phi = m^2; \quad \frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2\Phi(\varphi) = 0$$

Результат решения

- $\Phi(\phi) = f(m) \equiv \Phi_m(\phi)$
- $\Theta(\vartheta) = f(l,m) \equiv \Theta_{l,m}(\vartheta)$

$Y(\vartheta, \phi) = \Theta_{l,m}(\vartheta) * \Phi_m(\phi) \equiv f(l,m)$

– <u>угловая часть ВФ</u>

- $R(r) = f(n,l) \equiv R_{n,l}(r)$

– <u>радиальная часть ВФ</u>

Окончательное решение

Волновая функция

- $\psi(r, \vartheta, \phi) = R_{n,l}(r)^{*}\ Y_{l,m}(\vartheta, \phi)=f(n,l,m)$

Энергия электрона в атоме водорода

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2} = f(n)$$

Физический смысл квантовых чисел

- Главное квантовое число (n) – описывает наиболее вероятное расстояние от ядра до электрона и энергию электрона в атоме Н.
- $n = 1,2,3........\infty$
- общее количество АО с n =const или степень вырождения, равна n^2

Физический смысл квантовых чисел

Побочное или азимутальное **квантовое число (*l*).** ***Меняется от l = 0,1,..(n-1)***

- ***В атоме Н кв. число l определяет форму АТОМНОЙ ОРБИТАЛИ (АО)*** **и орбитальный момент количества движения.**
- ***Магнитное квантовое число (m) – определяет проекцию АО на выбранную ось. m=0,± 1, ± 2…. ± l***

Атомная орбиталь

- Одноцентровая волновая функция описывающая состояние электрона в атоме и зависящая от трех квантовых чисел

$\psi(r, \vartheta, \phi) = f(n,l,m)$ $E = f(n)$

АО = nl_m

Атомная орбиталь

- Название АО определяется *l* (Малликен)

l	0	1	2	3
АО	s	p	d	f
	sharp	principal	diffuse	fine

Название линии в спектре атома Н

Резкая главная диффузная тонкая

Атомная орбиталь

- Рассмотрим пример на атоме N

Электронная конфигурация

$1s^2 2s^2 2p^3$

$1s_0$ $\quad l = n-1 = 0;\ m = 0 \quad n = 1$

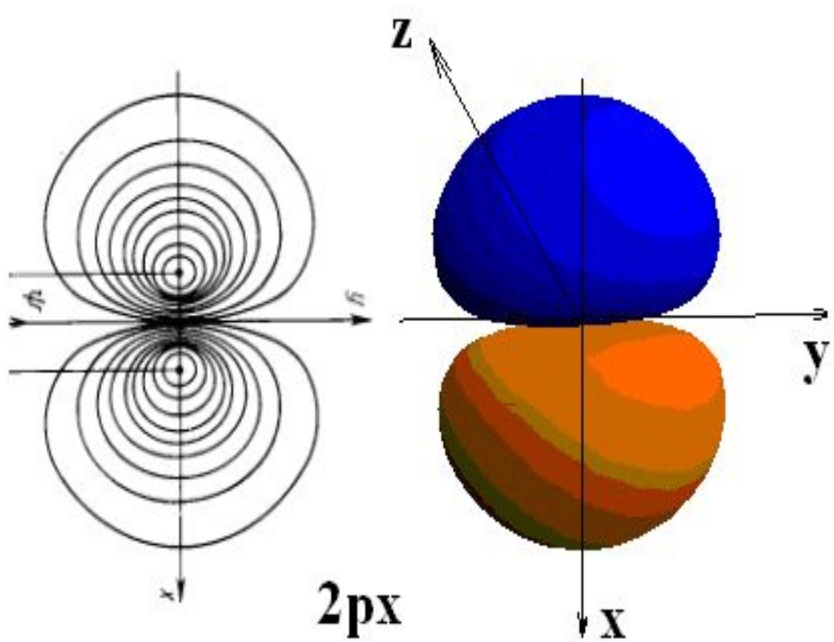
$l = 0, 1 \quad n = 2$

$2s_0,\ l = 0 \quad\quad l = 1;\ m = 1, 0, -1$

$m = 0 \quad\quad 2p_1,\ 2p_0,\ 2p_{-1}$

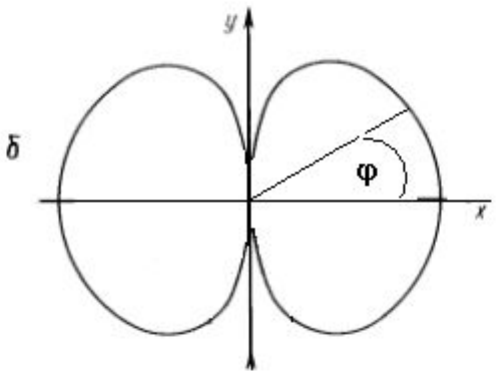
Способы представления АО.

1. Трехмерное представление или Граничные поверхности (90-95 % электронной плотности)
2. Контурные диаграммы. Рассчитываем волновую функцию при различных значениях r,ϑ,ф. Построим сечения с одинак… …кции.



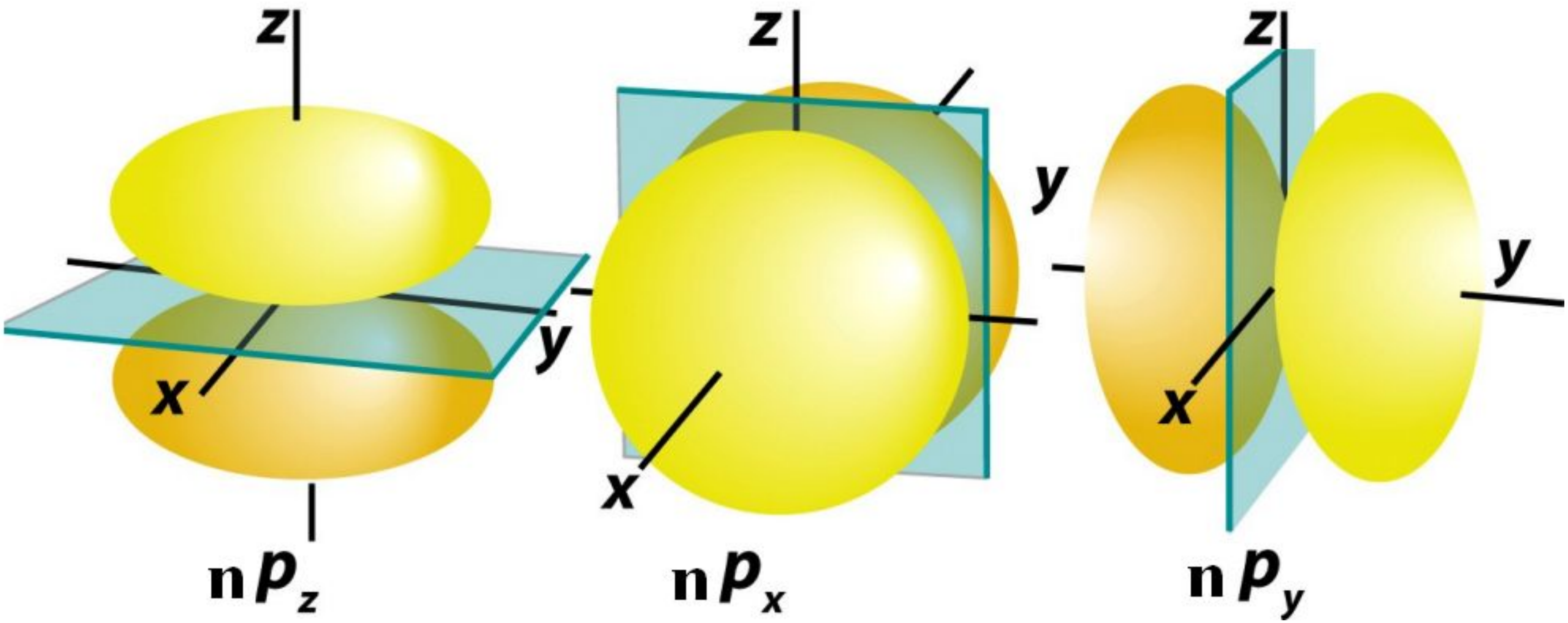
Способы представления АО.

- 3. Для удобства изображения приводят сечение этих орбиталей в плоскости, проходящих через ядро. Такие сечения называют часто полярными диаграммами.



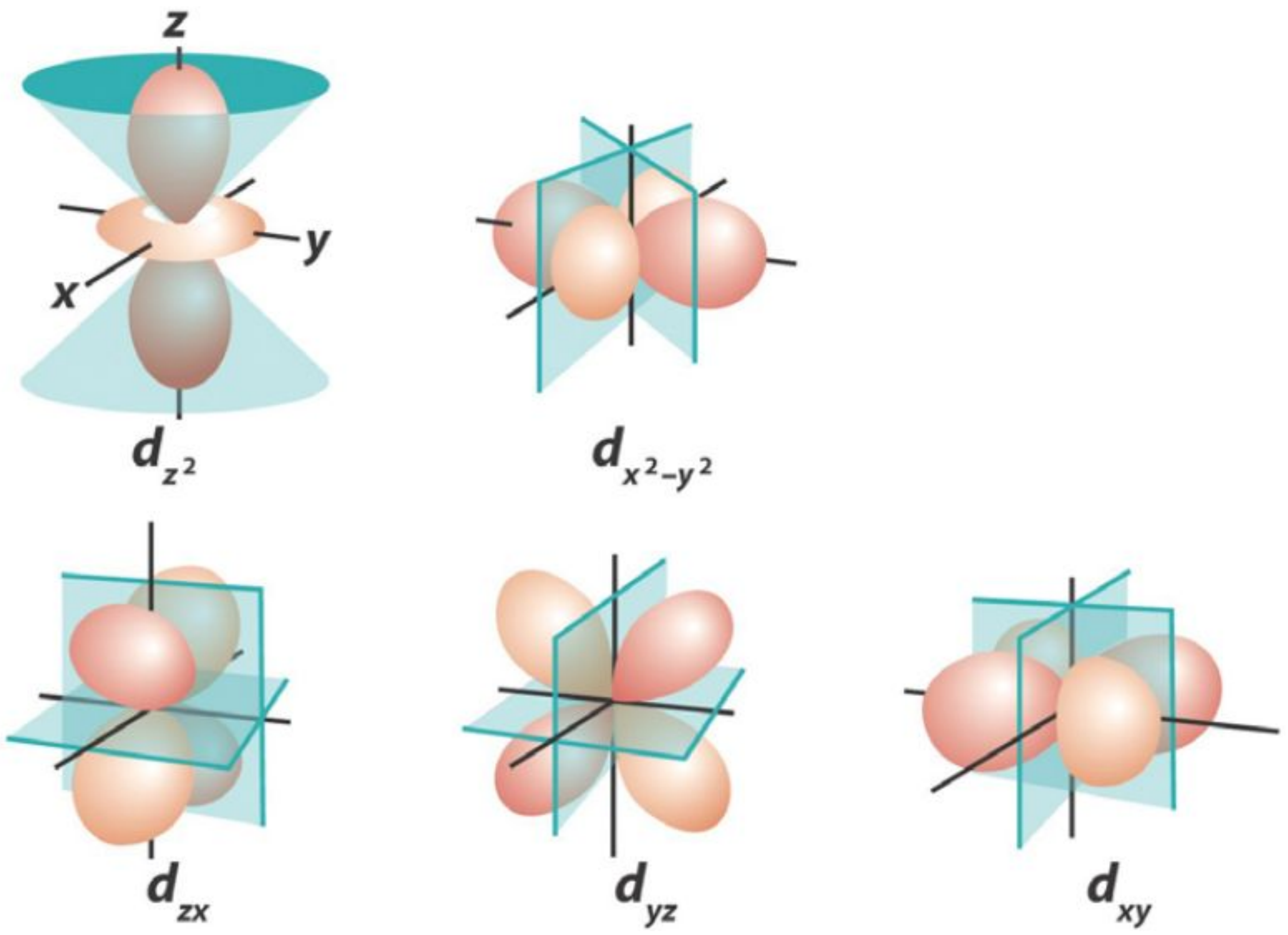
$$\Phi(\varphi) = Ae^{\pm im\varphi}$$

Форма ns и np-АО



$2p_0$ $2p_1$ $2p_{-1}$

Форма nd -АО



Анализ угловой части ψ

- **Функцию $Y_{l,m}(\vartheta,\phi) = \Theta_{l,m}(\vartheta)\Phi_m(\phi)$ – называют угловой частью волновой функции.**
- ***В этом случае число l , характеризует число узловых точек.***

n	l	m	
1	0	0	$\Psi(1s_0) = 1/\sqrt{\pi} *(Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho} = A * R(r)$; $Y(\vartheta,\phi)$
2	0	0	$\Psi(2s_0) = 1/4\sqrt{2\pi} *(Z/a_0)^{3/2}(2-\rho) e^{-\rho} = B* R(r)$
2	1	0	$\Psi(2p_0) = 1/4\sqrt{2\pi} *(Z/a_0)^{3/2}(2-\rho) e^{-\rho} \cos\vartheta = B* R(r) * \cos\vartheta$
2	1	1	$\Psi 2p_1 = 1/4\sqrt{2\pi} *(Z/a_0)^{3/2}(2-\rho) e^{-\rho}\sin\vartheta\cos\phi = B* R(r) *\sin\vartheta\cos\phi$

где $\rho = Zr/a_0$

Вывод

- **Угловая часть волновой функции не зависит от типа атома, а зависит только от значений квантовых числел *l* и *m***

Типовая задача

- **Атом водорода в квантовой механике. Этапы решения уравнения Шредингера для атома водорода. Волновая функция и разделение переменных. Понятие атомной орбитали. Физический смысл и взаимозависимость квантовых чисел (Покажите на примере атома N). Запишите все возможные АО и постройте энергетическую диаграмму**

Радиальная часть волновой функции

$$R(r)=\left[\left(\frac{2}{n}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{\frac{1}{2}}e^{-r/n}\left(\frac{2r}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right),$$

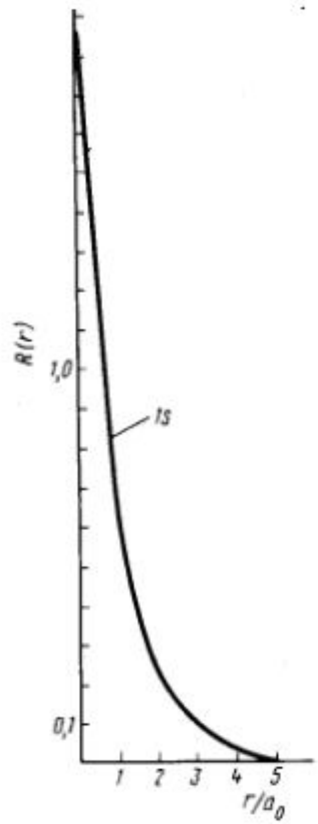
Полином Лягера

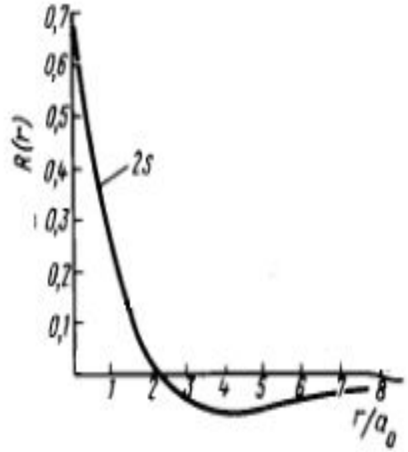
$$R_{1,0}=2\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

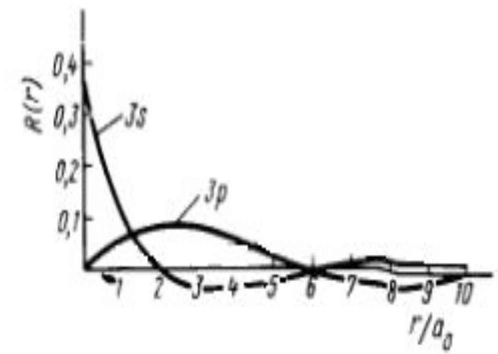
$$R_{2,0}=\frac{1}{\sqrt{2}}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\left(1-\frac{r}{2a_0}\right)$$

$$R_{2,1}=\frac{1}{2\sqrt{6}}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\frac{r}{a_0}$$

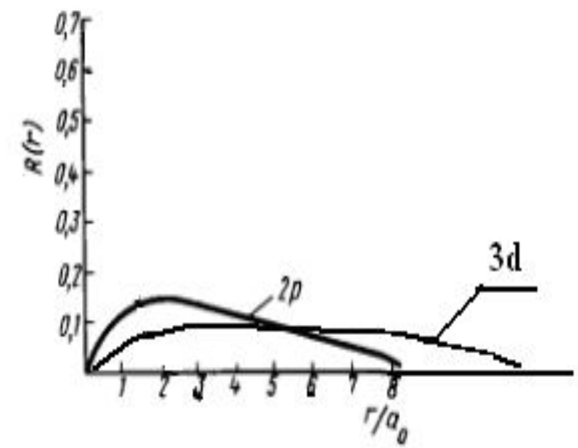
Анализ радиальной части ψ







n – l -1



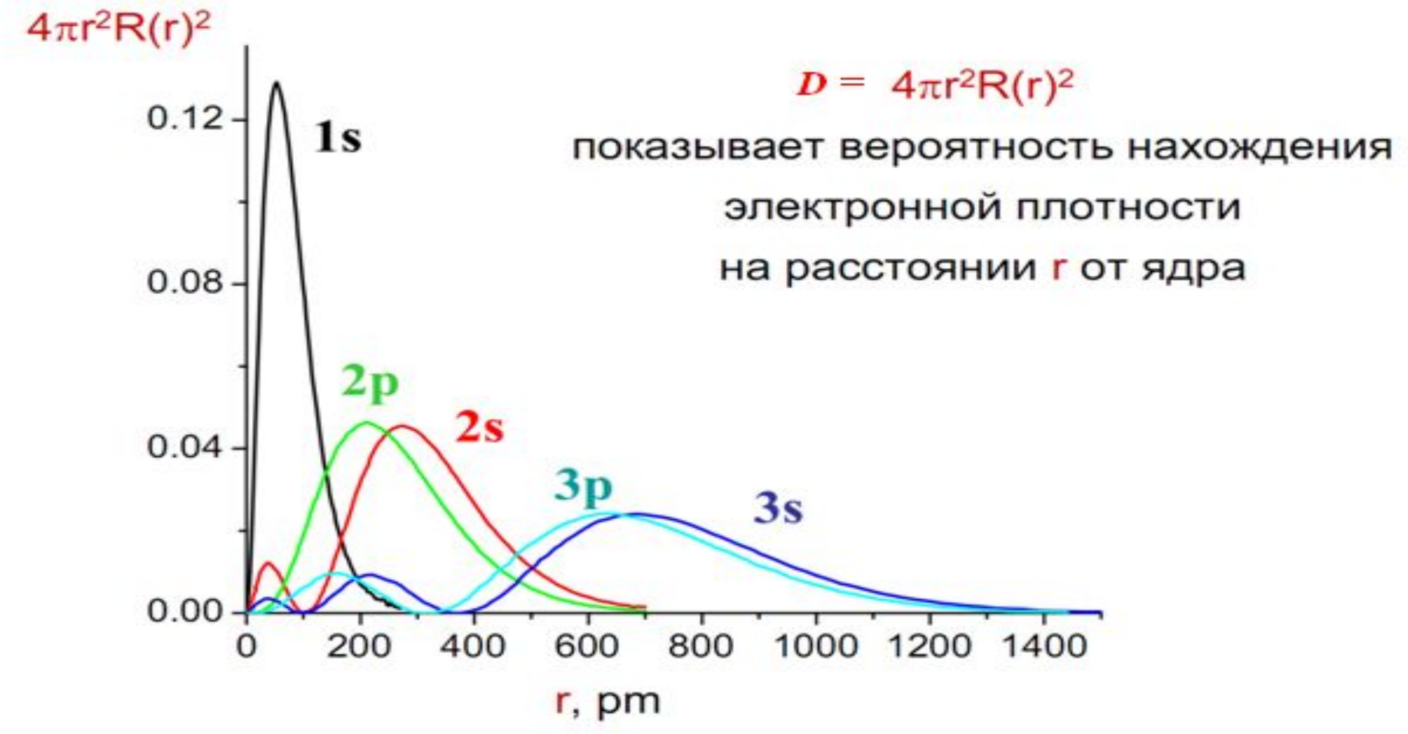
Число l , характеризует число узловых точек.

Анализ радиальной части ψ

$$\rho = Zr/a_0$$

n	l	m	
1	0	0	$\Psi(1s_0) = 1/\sqrt{\pi} *(Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho} = B* e^{-\rho}$
2	0	0	$\Psi(2s_0) = 1/4\sqrt{2\pi} *(Z/a_0)^{3/2}(2-\rho) e^{-\rho} = B'* (2-\rho) e^{-\rho}$
2	1	0	$\Psi(2p_0) = 1/4\sqrt{2\pi} *(Z/a_0)^{3/2}(2-\rho) e^{-\rho} \cos\vartheta = B'*Y(\vartheta, \phi)*(2-\rho) e^{-\rho}$
2	1	1	$\Psi(2p_1) = 1/4\sqrt{2\pi} *(Z/a_0)^{3/2}(2-\rho) e^{-\rho}\sin\vartheta\cos\phi = B'*Y(\vartheta, \phi)*(2-\rho) e^{-\rho}$

Анализ радиальной части ψ



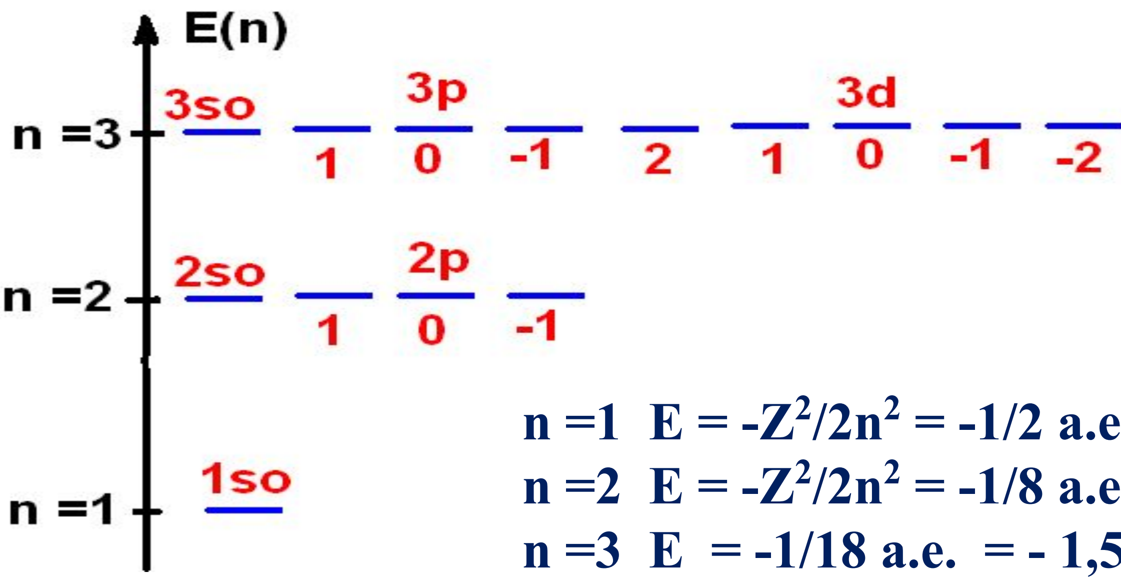
Каждый график описывается совокупностью гармоник с различным значением *l*

Вывод

- Радиальная часть волновой функции является индивидуальной характеристикой каждого атома и распределение электронной плотности реализуется совокупностью гармоник с различным значением азимутального квантового числа l

Энергетическая диаграмма.

$$E = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2}(\acute{y}\eth\tilde{a}) = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2 \left(4\pi\varepsilon_0\right)^2}(\ddot{a}æ) = -\frac{Z^2}{2n^2}(\grave{a}\grave{o}.\mathring{a}\ddot{a})$$



n =1 E = -Z^2/2n^2 = -1/2 а.е. = -1/2*27,2 эВ = - 13,6 эВ

n =2 E = -Z^2/2n^2 = -1/8 а.е. = - 3,4 эВ

n =3 E = -1/18 а.е. = - 1,51 эВ