

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 рассматривать в поле фиксированного ядра.
- Задачу можно свести к **одной частице**, движущейся вокруг неподвижного ядра под влиянием заряда ядра, но с **массой** $m_e + M_n$

Операторы T и U

- Кинетическая энергия.

Приближение Борна –
Оппенгеймера

$$T = \sum T_i = T_e + T_{\text{я}} \approx T_e, \text{ т.к. } m_{\text{я}} / m_e \approx 2000$$

- Потенциальная энергия

$$U_{ij} = q_i * q_j / r_{ij} ; \quad U_{\text{яе}} = -Ze^2 / r_{\text{яе}}$$

(СГСЕ)

$$q_e = -e \quad q_{\text{я}} = +Ze$$

Переход к единицам СИ - * $1/4\pi\epsilon_0$

$$U_{\text{яе}} = -Ze^2 / r_{\text{яе}} * 4\pi\epsilon_0$$

Атомные единицы

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Переход к единицам СИ - * $1/4\pi\epsilon_0$:
квант действия: $\square =$

1

масса электрона : $m_e =$

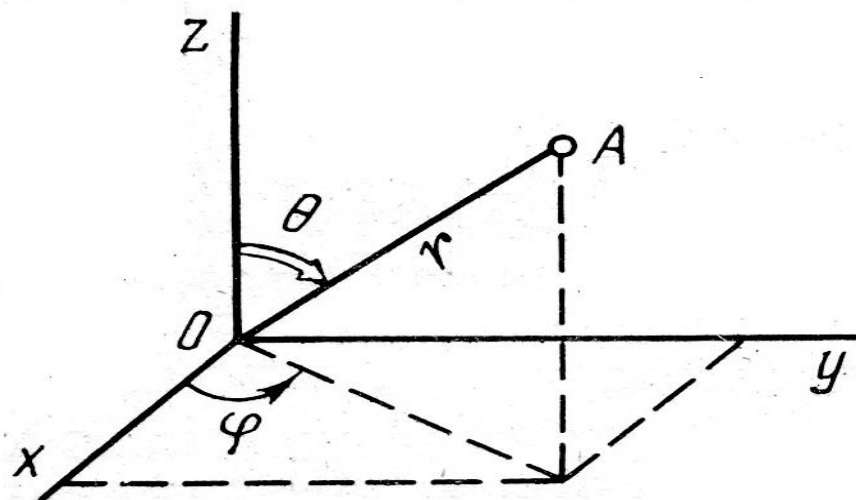
1

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

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

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

$$(\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{Z}{r} + E)\Psi = 0$$

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

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

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

$$\begin{aligned} & 1/r^2 * \partial / \partial r * (r^2 \partial R / \partial r) \Theta \Phi + \\ & + 1/(r^2 \sin \vartheta) * \partial / \partial \vartheta (\sin \vartheta * \partial \Theta / \partial \vartheta) * R \Phi + \\ & + 1/(r^2 \sin^2 \vartheta) * \partial^2 \Phi / \partial \varphi^2 * R \Theta + (2/r + 2E) R \Theta \Phi = 0 \end{aligned}$$

Помножим обе части этого уравнения на

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

Алгоритм решения

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

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

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) / R + r^2 \left(\frac{2}{r} + 2E \right) = l(l+1)$$

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

- $\Phi(\phi) = f(m) \equiv \Phi_m(\phi)$

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

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

– угловая часть ВФ

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

– радиальная часть ВФ

Окончательное решение

Волновая функция

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

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 H.
- $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$
- общее количество АО с n $= \text{const}$ или степень вырождения, равна n^2

Физический смысл квантовых чисел

Побочное или азимутальное

квантовое число (l). *Меняется от $l = 0, 1, \dots (n-1)$*

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

Атомная орбиталь

- Одноцентровая волновая функция описывающая состояние электрона в атоме и зависящая от трех КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ

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

АО =

$n l m$

Атомная орбиталь

- Название АО определяется / (Малликен)

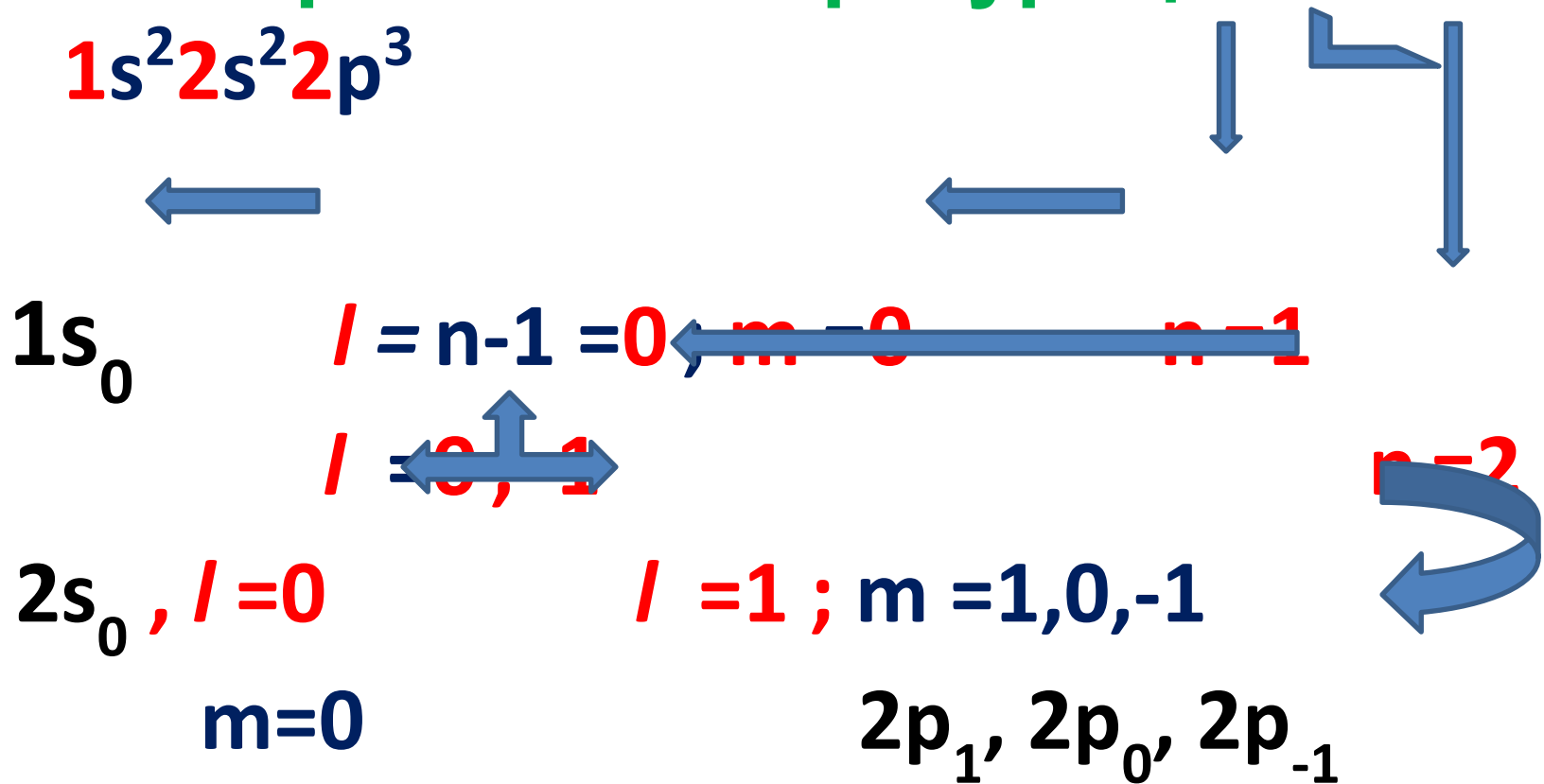
/	0	1	2	3
АО	s	p	d	f
	sharp	principal	diffuse	fine

Название линии в спектре атома H
Резкая главная диффузная тонкая

Атомная орбиталь

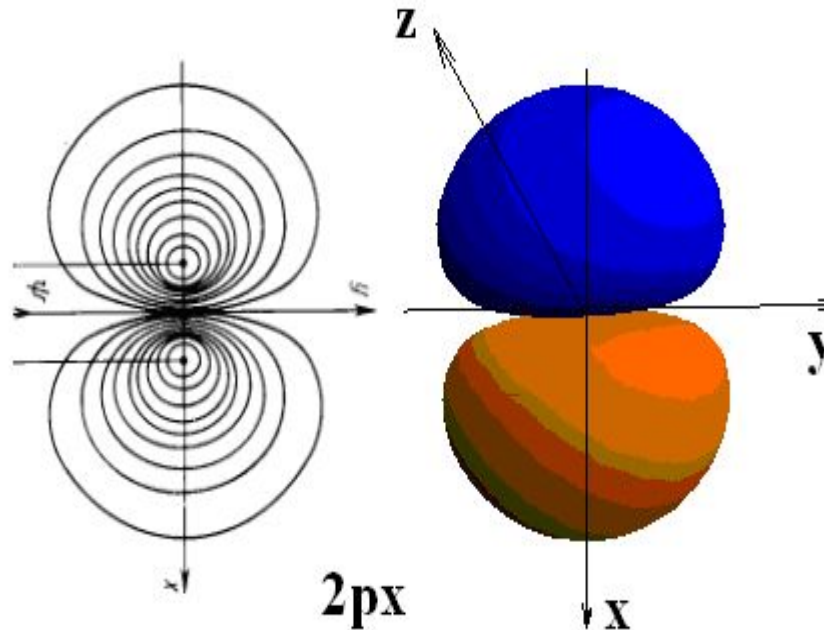
- Рассмотрим пример на атоме N

Электронная конфигурация



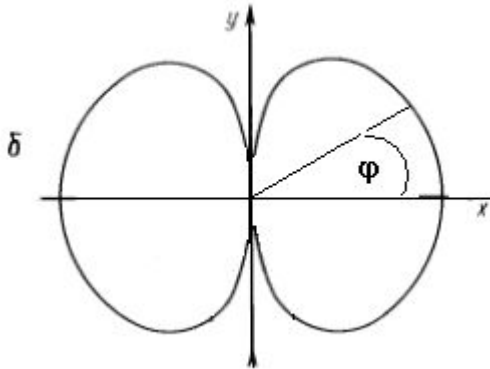
Способы представления АО.

1. Трехмерное представление или Граничные поверхности (90-95 % электронной плотности)
2. Контурные диаграммы. Рассчитываем волновую функцию при различных значениях r, ϑ, ϕ . Построим сечения с одинаковыми значениями функции.



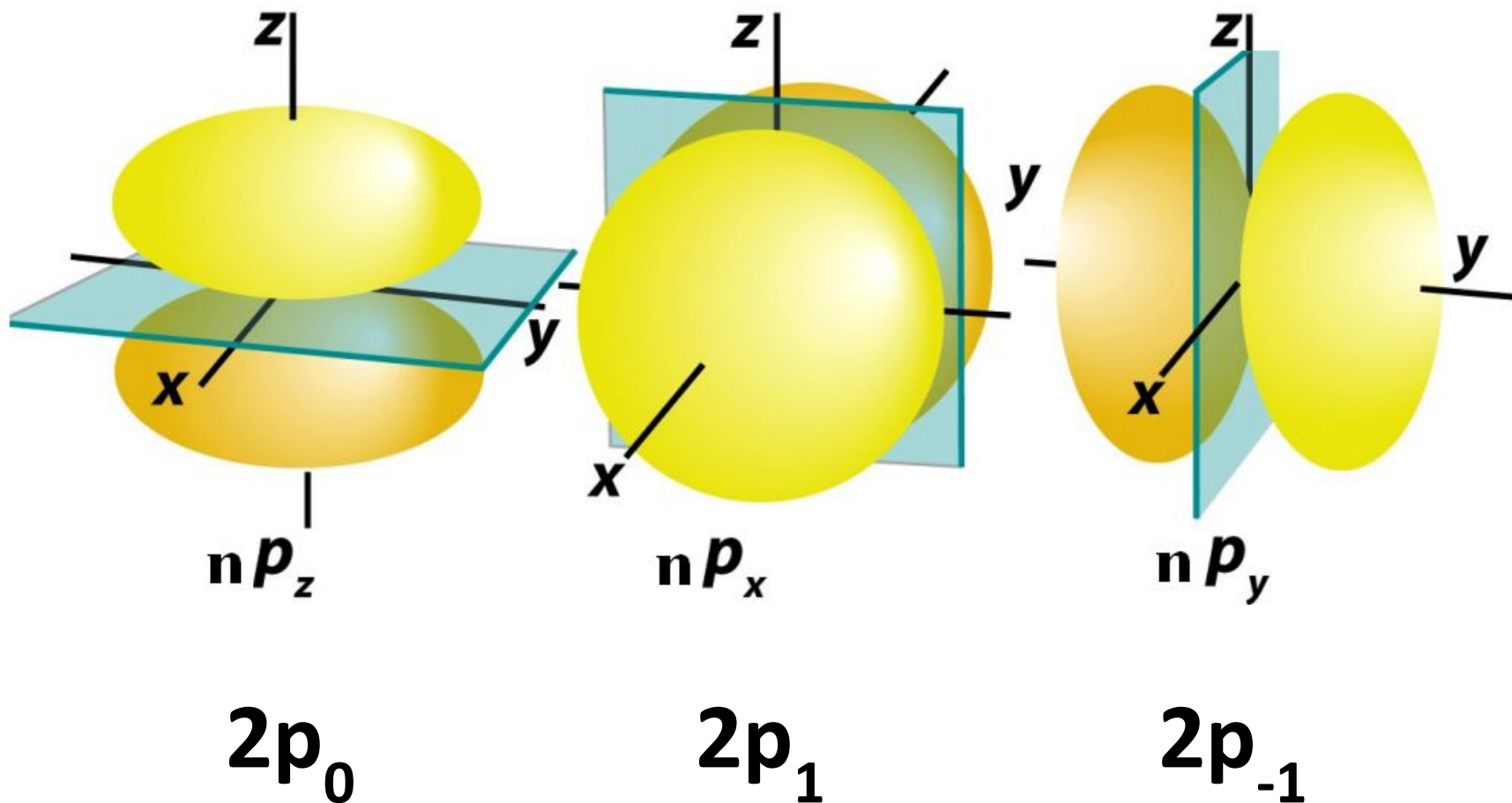
Способы представления АО.

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

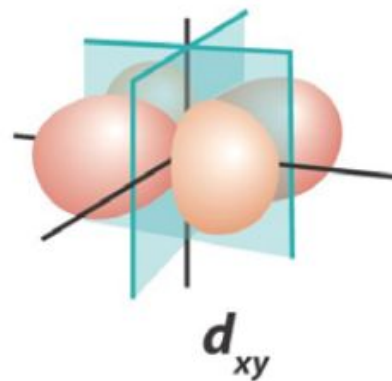
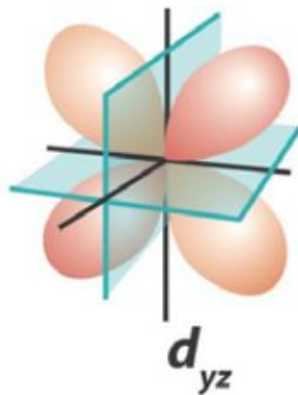
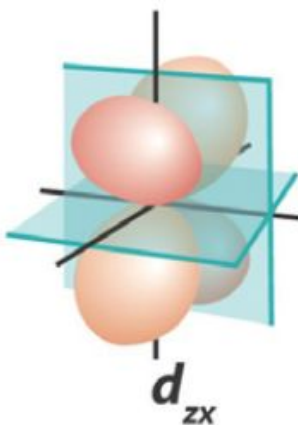
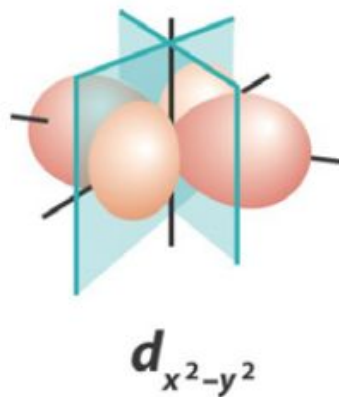
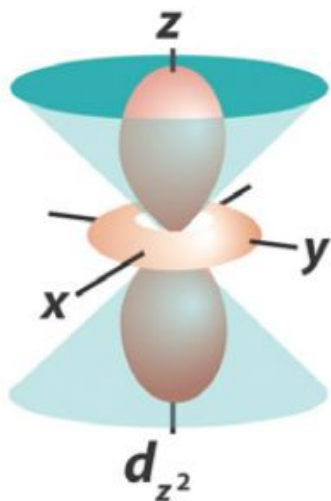


$$\Phi(\varphi) = Ae^{\pm im\varphi}$$

Форма ns и np-АО



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		$Y(\vartheta, \phi)$
1	0	0	$\Psi(1s_0) = 1/\sqrt{\pi} * (Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho} = A * R(r) ;$	
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 чисел 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

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



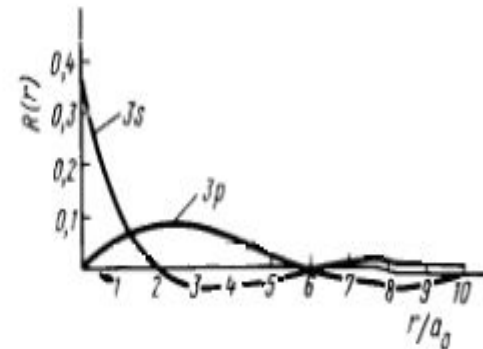
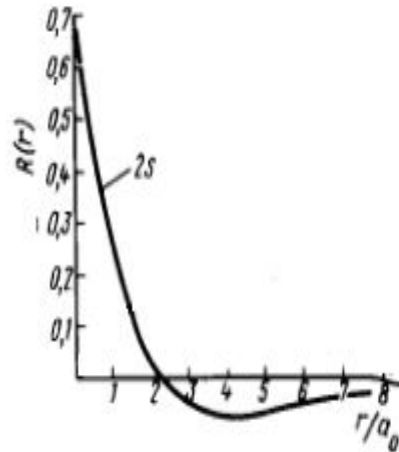
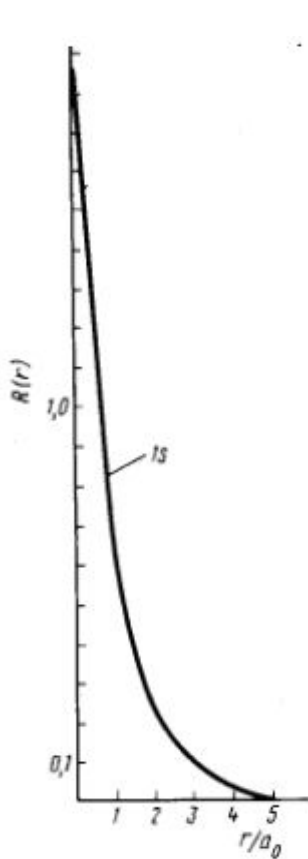
Полином Лягера

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

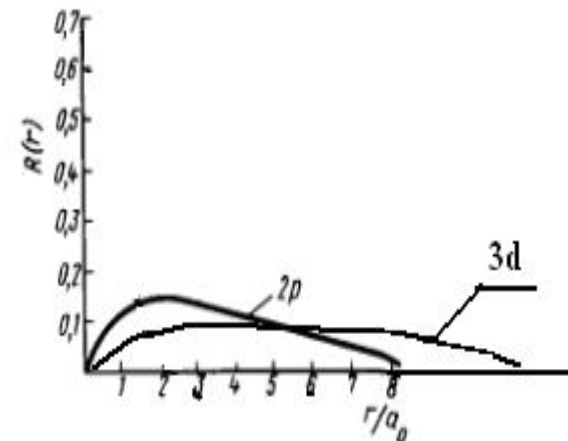
$$R_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)$$

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

Анализ радиальной части ψ



$$n - l - 1$$



Число l , характеризует число узловых точек.

Анализ радиальной части ψ

$$\rho = Zr/a_0$$

n l m

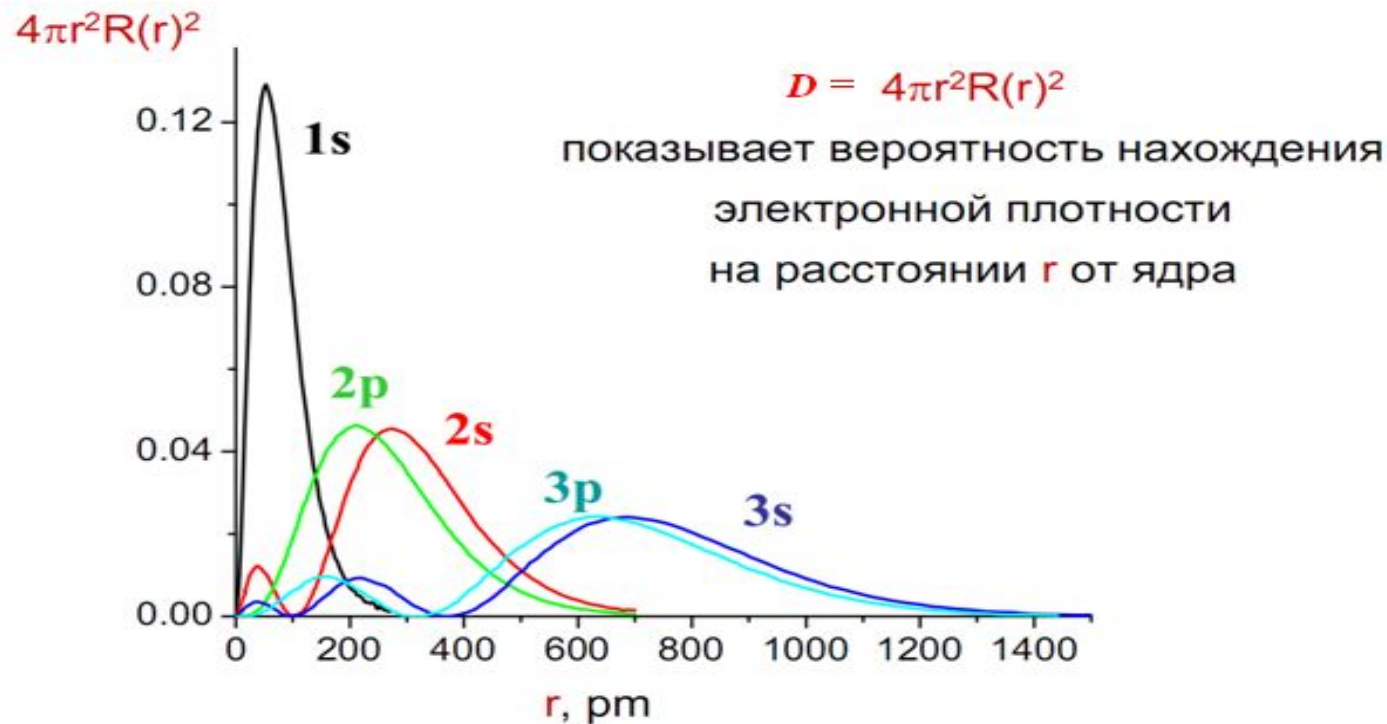
$$1 \quad 0 \quad 0 \quad \Psi(1s_0) = 1/\sqrt{\pi} * (Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho} = B * e^{-\rho}$$

$$2 \quad 0 \quad 0 \quad \Psi(2s_0) = 1/4\sqrt{2\pi} * (Z/a_0)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho} = B' * (2-\rho) e^{-\rho}$$

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

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

Анализ радиальной части ψ



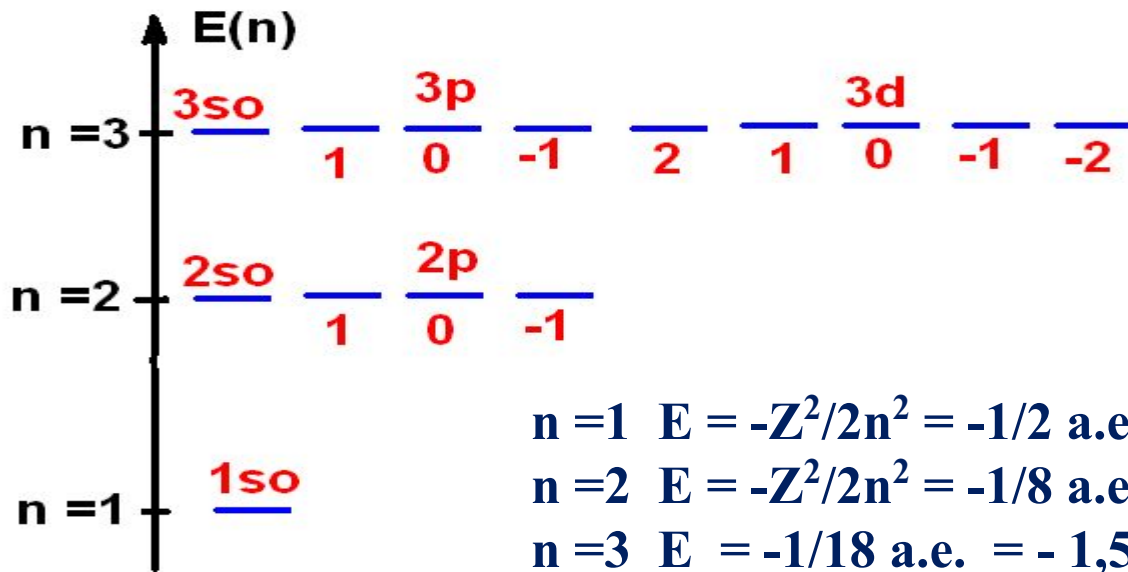
Каждый график описывается совокупностью гармоник с различным значением l

Вывод

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

Энергетическая диаграмма.

$$E = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2} (\gamma \delta \tilde{a}) = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2 \left(4\pi \varepsilon_0\right)^2} (\ddot{a} \ddot{a}) = -\frac{Z^2}{2n^2} (\ddot{a} \ddot{a})$$



$$n=1 \quad E = -Z^2/2n^2 = -1/2 \text{ a.e.} = -1/2 \cdot 27,2 \text{ эВ} = -13,6 \text{ эВ}$$

$$n=2 \quad E = -Z^2/2n^2 = -1/8 \text{ a.e.} = -3,4 \text{ эВ}$$

$$n=3 \quad E = -1/18 \text{ a.e.} = -1,51 \text{ эВ}$$