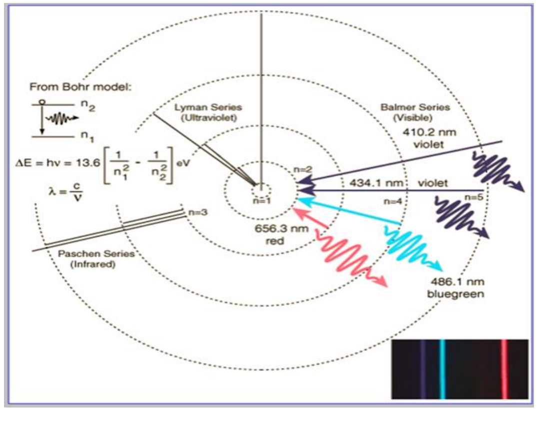
Лекція 6

Будова атома.

Розв'язок рівняння Шредінгера для атома Н

План.

1. Розв'язок рівняння Шредінгера для атома Гідрогену в декартових координатах.
2. Поняття про квантові числа.
3. Поява квантових чисел в розв'язках хвильового рівняння.
4. Поняття про симетрію, типи симетрії.



Рівняння Шредінгера для атома Гідрогену.

Стаціонарне рівняння Шредінгера матиме вигляд:

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

$$\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla^2 + U\right\}\Psi = E\,\Psi$$

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

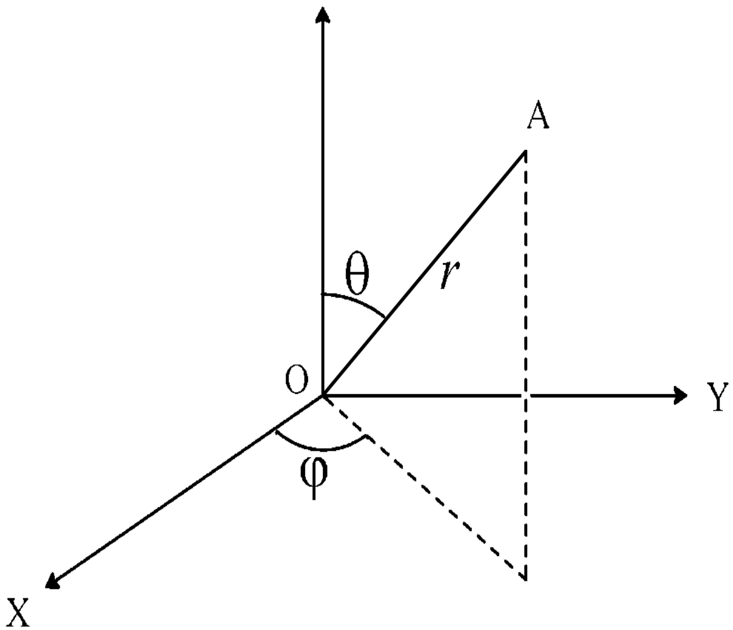
Оператор потенціальної енергії рівний:

$$U = -\frac{Ze^2}{r},$$

$$Ze^2 / r = Ze^2 / \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Заміна декартових координат на полярні:

замість *x, y, z* вводяться відстань r і два кути - θ, φ.



$$x = r\sin\theta\cos\varphi; \qquad 0 \le r < \infty; \qquad r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2};$$

$$y = r\sin\theta\sin\varphi; \qquad 0 \le \theta \le \pi; \qquad \theta = \arccos(z/r);$$

$$z = r\cos\theta; \qquad 0 \le \varphi \le 2\pi; \qquad \varphi = \mathrm{arctg}(y/x);$$

$$dv = dx \cdot dy \cdot dz = r^2 \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi.$$

У сферичних координатах оператор Лапласа має вигляд:

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

Хвильова функція

У сферичній системі координат:

$$\Psi(x,y,z) \Rightarrow \Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi).$$

Кожна хвильова функція (орбіталь) визначається крім того квантовими числами (n, l, m):

$$\Psi_{n,l,m}\left(r,\theta,\phi\right) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_{m}(\phi)$$

Де R – радіальна функція, θ– кутова функція, Ф– азимутальна функція.

В системі а.о. Хартрі:

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

Якщо одноелектронну ф-цію позначити χ

тоді:

$$\nabla^2\chi + 2\left(E + \frac{Z}{r}\right)\chi = 0$$

Головне квантове число

E з рівняння Шредінгера мажна знайти за умови:

$$E = -\frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{h^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0},$$

Де a_0 – перший борівський радіус:

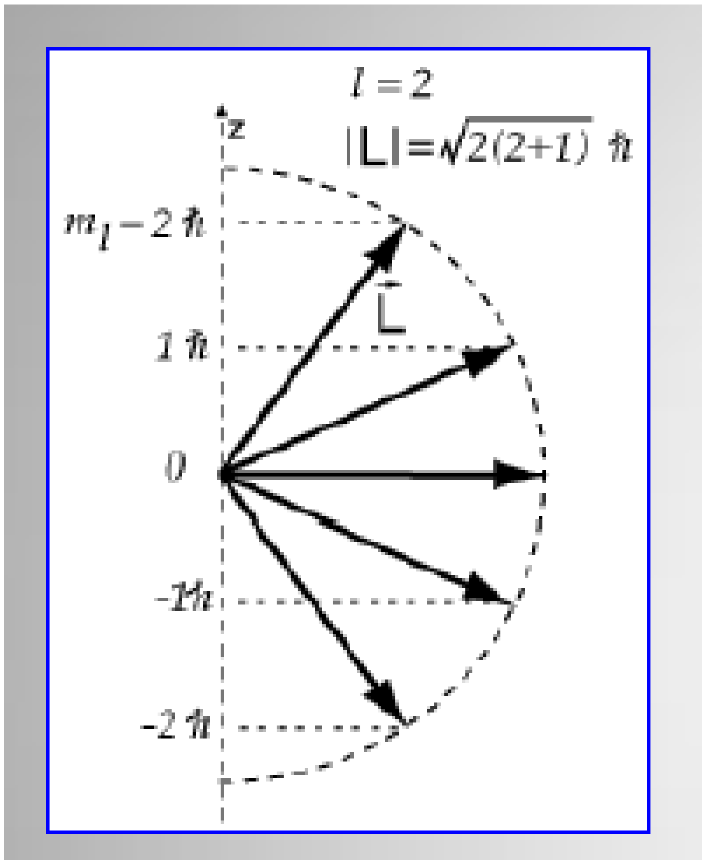
$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

Якщо перейти до атомної системи одиниць, то:

$$E_n = -Z^2 / 2n^2 \qquad E_n(\mathrm{H}) = -1/2n^2$$

Орбітальне і магнітне квантові числа

Орбітальне число - визначає величину орбітального моменту імпульсу електрона L, а саме:



$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \qquad L = \hbar\sqrt{l(l+1)}.$$

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ 3, \ldots,\ n-1$$

z-проекція кутового моменту прийме *2l+1* дискретні значення

Фіз. зміст квантового числа m:

$L_z = m\cdot\hbar$ – характеризує значення проекції кутового моменту на вісь Z

$$m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2, \ldots,\ \pm l.$$

Розв'язок рівняння

Рівняння Шредінгера має вигляд:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}+$$

$$+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\Psi=0.$$

Помножимо рівняння на $r^2/R\theta\Phi$ і отримаємо:

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)=-\frac{1}{\Theta sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)-\frac{1}{\Phi sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}$$

відділяємо радіальну частину рівняння Шредінгера:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)R-CR=0$$

Розділення змінних

Розділення θ і φ (множення правої частини рівняння на $\sin^2\theta$)

$$\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\Phi\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}=-C,$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+C\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}.$$

Ліва і права частини рівняння=константі, m^2

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+m^2=0,$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left(C-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0.$$

Розв'язок Ф-рівняння

Розв'язком Ф- рівняння є функція:

$$\Phi = A \cdot \exp(\pm im\varphi).$$

При тотожних значеннях кута *φ (0, 2π)* функція :

$$\mathrm{A} \cdot exp(\pm im0) = \mathrm{A} \cdot exp(\pm im2\pi) = A$$

Використовуючи формулу Ейлера для комплексних чисел:

$$exp(\pm im2\pi) = 1$$

$$cos(2\pi m) \pm i \cdot sin(2\pi m) = 1,$$

m=0, ±1, ±2…, отже **m** може бути тільки цілим числом.

Нормування функції

- Константа знаходиться шляхом нормування функції Ф:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = A^2 2\pi = 1.$$

- В кінцевому результаті матимемо:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm im\varphi).$$

Розв'язок Θ-рівняння. Поліноми Лежандра

Θ- має кінцевий розв'язок у випадку виконання умов:

$$C = l(l + 1),\ l = 0,\ 1,\ 2, \ldots\ -l < m < l,$$

розв'язками є *функції або поліноми Лежандра.*

Нормовані Θ- функції мають вигляд:

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta).$$

$$\mathrm{P}_l^{|m|}(cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} [1 - (cos\theta)^2]^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{(dcos\theta)^{l+|m|}} [(cos\theta)^2 - 1]^l$$

Приклад, при l=2, m=±1

$$\Theta_{2,\pm1} = \left[\frac{5}{2}\frac{1}{3!}\right]^{1/2} \frac{1}{2^2 \cdot 2}\sin\theta \frac{d^3}{(d\cos\theta)^3}[(\cos\theta)^2 - 1]^2 =$$

$$= \frac{1}{16}\sqrt{\frac{5}{3}}\sin\theta \frac{d^2}{(d\cos\theta)^2}\left\{4[(\cos\theta)^2 - 1]\cos\theta\right\} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{3}}\sin\theta \times$$

$$\times \frac{d}{(d\cos\theta)}[3(\cos\theta)^2 - 1] = \frac{1}{2}\sqrt{15}\sin\theta \cdot \cos\theta.$$

Добуток функції $\Theta(\theta)$ і $\Phi(\varphi)$

- є кутовою частиною хвильової функції (сферичної гармоніки):

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

або

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \left[\frac{1}{2\pi}\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)\cdot\exp(im\varphi).$$

Розв'язок R-рівняння. Поліноми Лягерра.

Введемо величину борівського радіуса $a_0 = \hbar^2/(m_e e^2)$ і а замість $C = l(l+1)$:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[\frac{2E}{a_0 e^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r}\right]R = 0.$$

Введем параметр *n*, при цьому: $n = 1, 2, 3, \ldots;\ n > l + 1$, *де* $l = 0, 1, 2, n - 1$.

Врахуємо умови нормування, R- рівняння:

$$R_{nl}(r) = -\left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2}\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{l+3/2} r^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right)L_{n+l}^{2l+1}(q),$$

де $q = 2Zr/na_0$

Функція є так званим *приєднюваним поліномом Лягерра,* який зв'язаний з поліномом Лягерра *L* $_{n+l}$ *(q)* диференціальним співвідношенням Родріга:

$$L_t^u(q) = \frac{d^u}{dq^u} L_t(q),$$

де

$$L_t(q) = \exp(q)\frac{d^t}{dq^t}[q^t \exp(-q)].$$

деякі прості співвідношення для приєднаних поліномів Лягерра:

$$L_t^0(q) = L_t(q); \quad L_t^{t-1}(q) = [(-1)^t q - t] \cdot t!; \quad L_t^t = (-1)^t \cdot t!,$$

Приклад 2

Радіальна частина для випадку *n*= *3*, *l*= *2*:

$$R_{3,2}(r) = -\left[\frac{(3-2-1)!}{6[(5)!]^3}\right]^{1/2}\left(\frac{2Z}{3a_0}\right)^{7/2} \cdot r^2 \cdot \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) \cdot L_5^5(q) =$$

$$= -\frac{1}{30}\frac{1}{81}\frac{1}{\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} \cdot r^2 \cdot \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) \cdot L_5^5(q).$$

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} \cdot r^2 \cdot \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right).$$

$$L_5^5 = (-1)^5 \cdot 5! = -120.$$

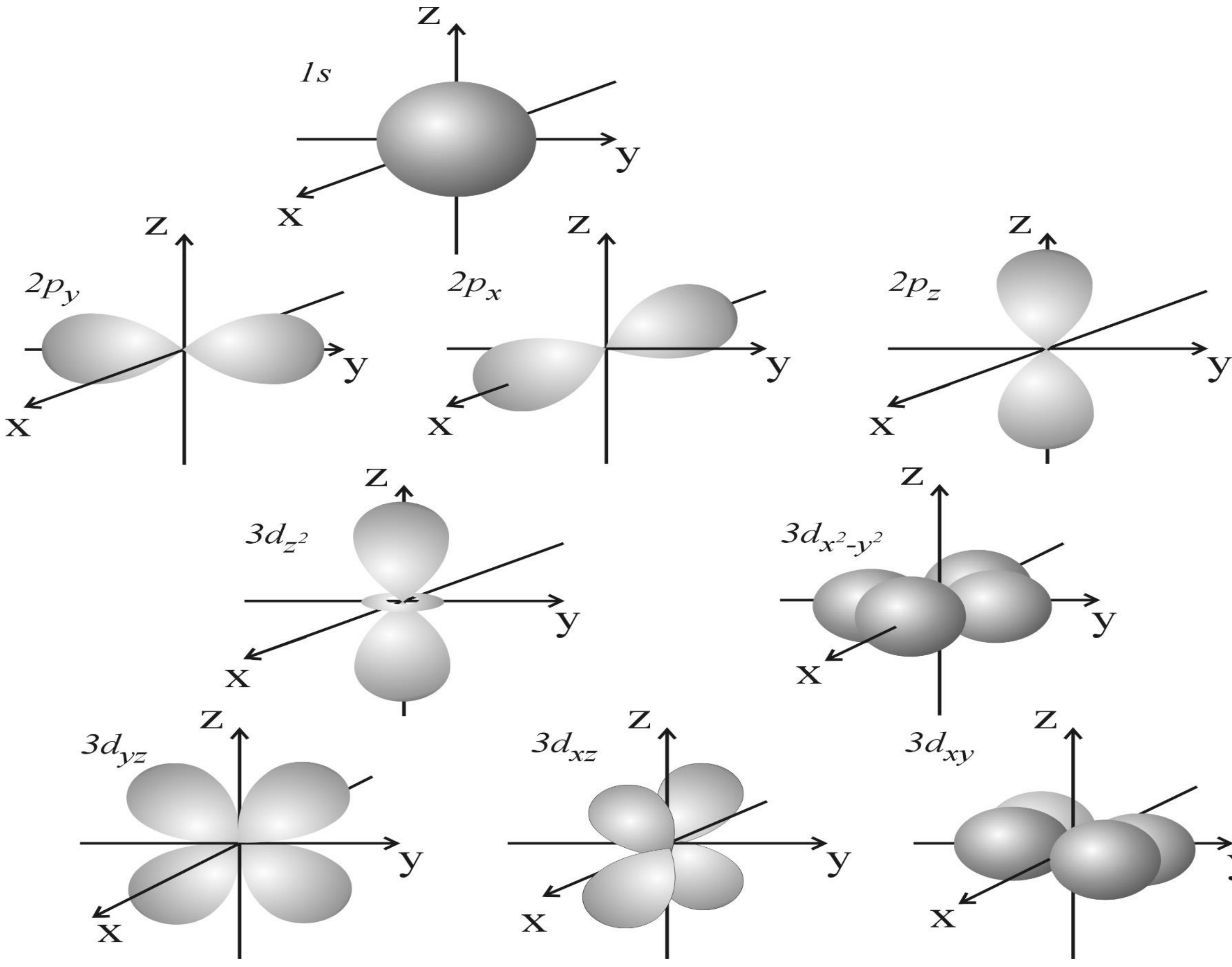
Об'єднання радіальної та кутової частини хвильової функції:

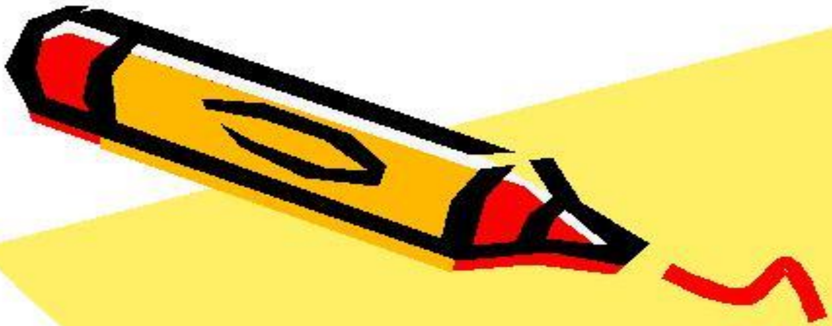
$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_{m}(\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi).$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\chi^{*}_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)\chi_{n_2,l_2,m_2}(r,\theta,\phi)dv = \delta_{n_1 n_2}\delta_{l_1 l_2}\delta_{m_1 m_2},$$

$$\delta_{ij} = \begin{matrix} 1, \; i = j \\ 0, \; i \neq j \end{matrix}$$

Полярні діаграми для s-,p - та d-орбіталей





Дякую за увагу!