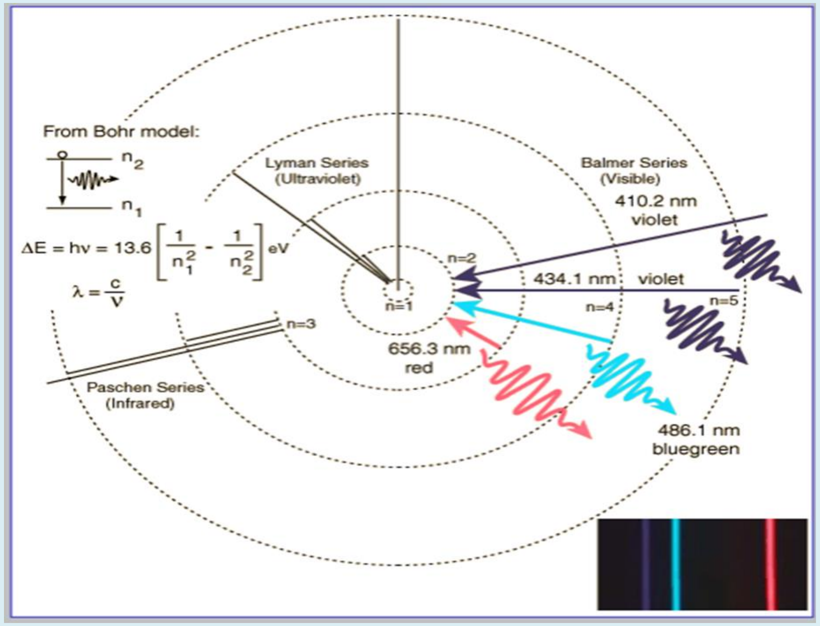
Лекція 7

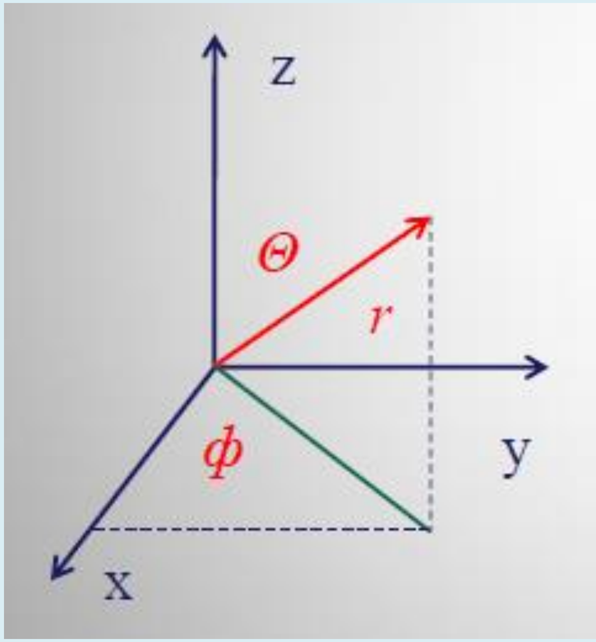
Атом Гідрогену. Атомні орбіталі

План.

1. Квантово-механічне пояснення будови Н.
2. Поняття про квантові числа.
3. Класифікація атомних орбіталей.
4. Просторова структура атомних орбіталей.



Перехід від декартової до сферичної системи



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

$$\vec{L} = \vec{i}\left(yp_z - zp_y\right) + \vec{j}\left(zp_x - xp_z\right) + \vec{k}\left(xp_y - yp_x\right)$$

$$l_x = yp_z - zp_y, \quad l_y = zp_x - xp_z, \quad l_z = xp_y - yp_x$$

$$L^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$$

полярні координати співвідносяться з прямокутними:

$x = r \sin\theta \cos\varphi$; $y = r \sin\theta \sin\varphi$; $z = r \cos\theta$

Квантові числа

Хвильову функцію ψ подають як добуток трьох функцій:

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

Де ***n****-головне,* ***l****-орбітальне і* $\boldsymbol{m_l}$ *–магнітне квантові числа.*

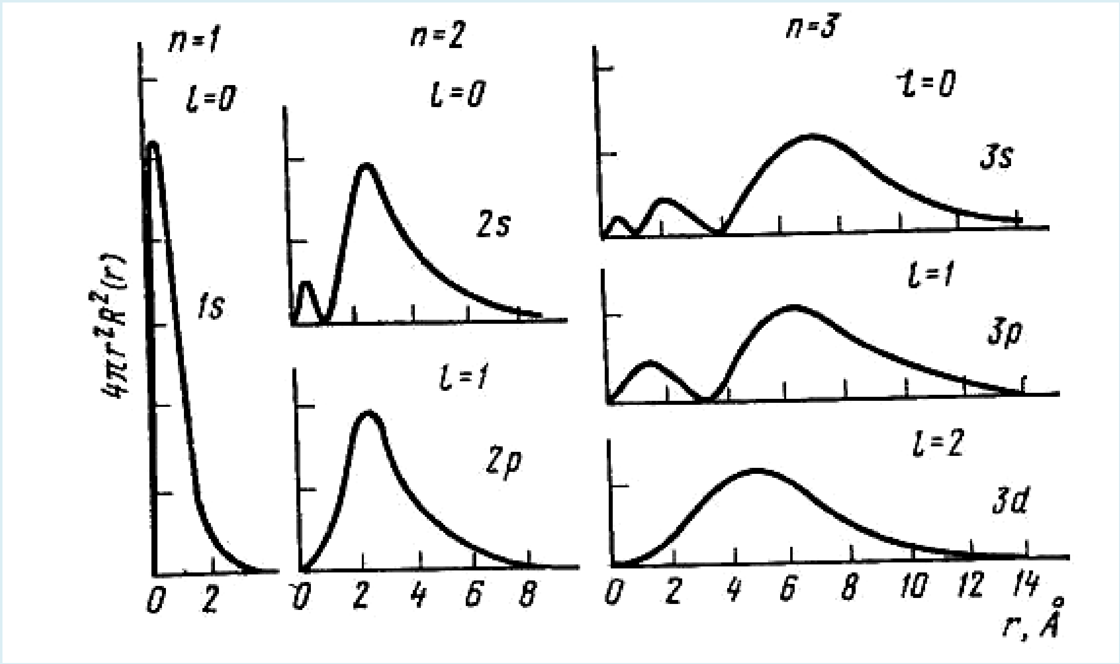
У загальному вигляді розв'язок рівняння Шредінгера для H виражають:

$$\boldsymbol{R(r) = f_1(n, l); \qquad \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \qquad \Phi(\varphi) = f_3(m_l)}$$

Квантові числа *n*, *l*, m_l можуть мати такі значення:

$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$; $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$; $m_l = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \pm l$.

Радіальний розподіл ймовірності знаходження електрона атома Н:



dV - *об'єм сферичного шару товщиною* dr:

$$dV = 4\pi r^2 dr.$$

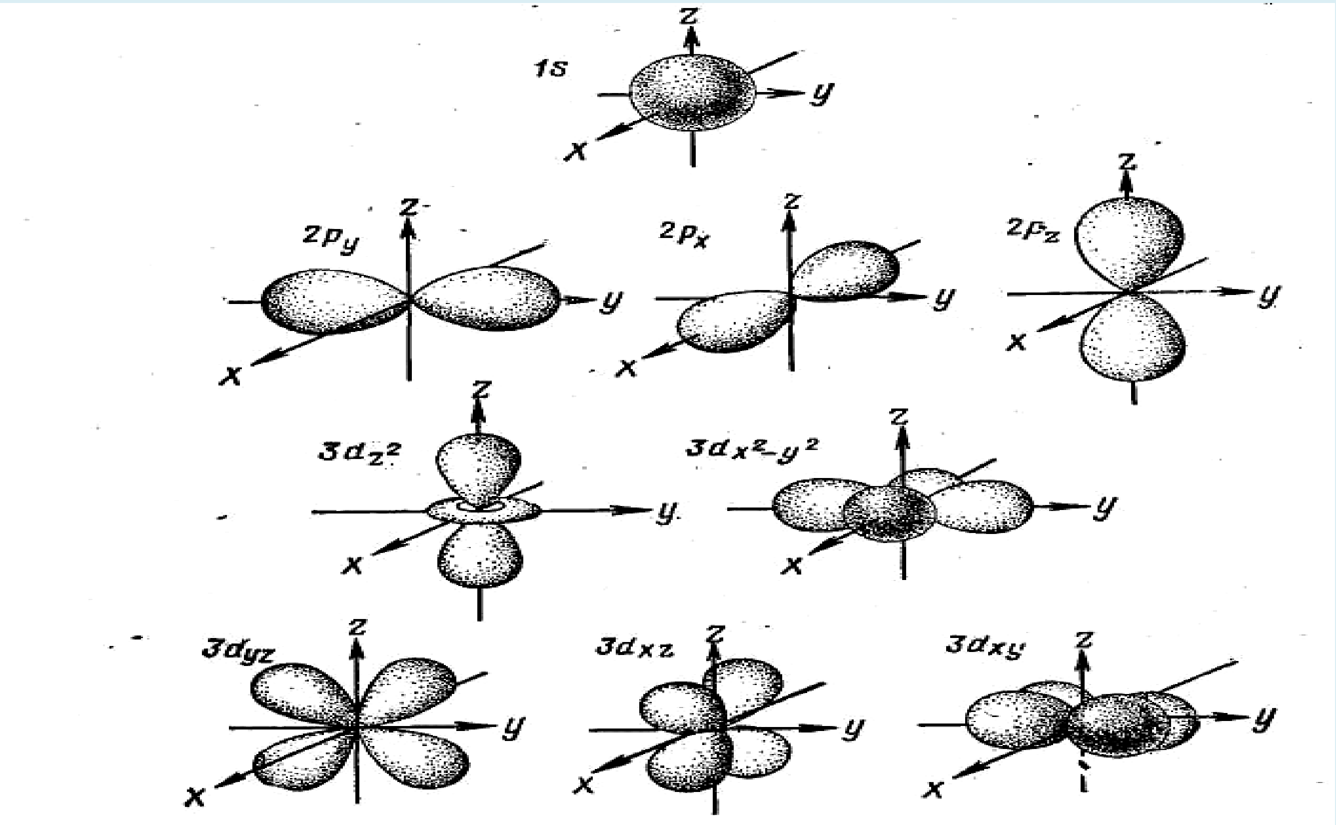
ψ^2 *на* $4\pi r^2$ - *це ймовірність, віднесену не до* dV, *а до одиниці відстані* (dr).

Способи графічного зображення хвильових функцій

- *Орбіталь - сукупність положень електрона в атомі.*

Кожній орбіталі відповідає певна хвильова функція ψ**.**

l…………………	0	1	2	3	4	5
Позначення	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*



Квантові числа

Енергія залежить від n *– головного квантового числа:*

$$E=-\frac{\hbar^2\omega^2}{2m}=-\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2}$$

Атомні орбіталі описують хвильовою функцією :

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)\mathrm{Y}_{l,m}(\theta,\phi)$$

$$n=1,2,3,\ \dots$$

$$l=0,1,\ \dots,n-1$$

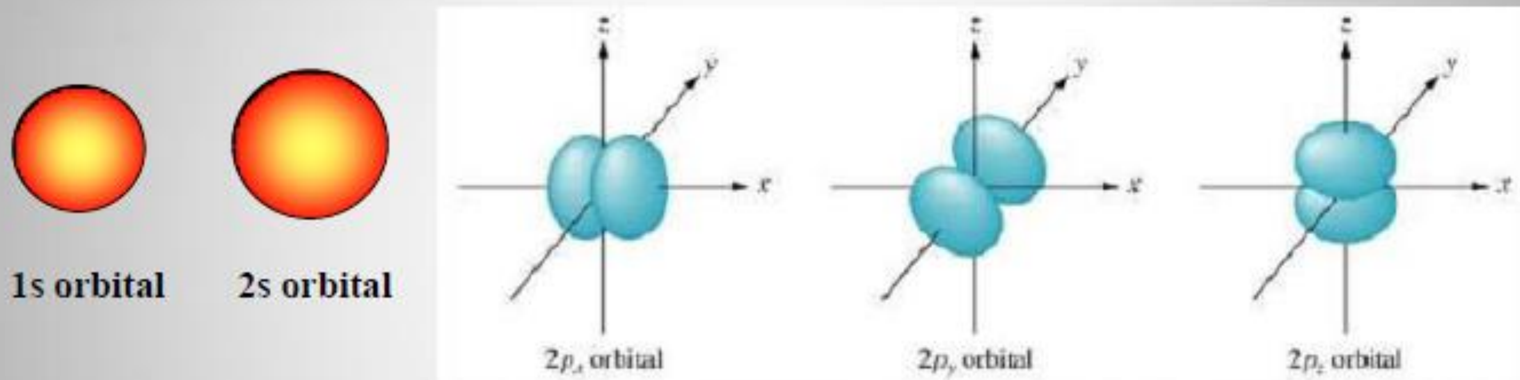
$$m=-l,-l+1,\ \dots,l$$

l=0	l=1	l=2	l=3
s	*p*	*d*	*f*

$$\Psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{r_o}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{Zr}{r_o}\right),\quad \Psi_{2s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{2r_o}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{2r_o}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{2r_o}\right)$$

Форми орбіталей s, p - орбіталі

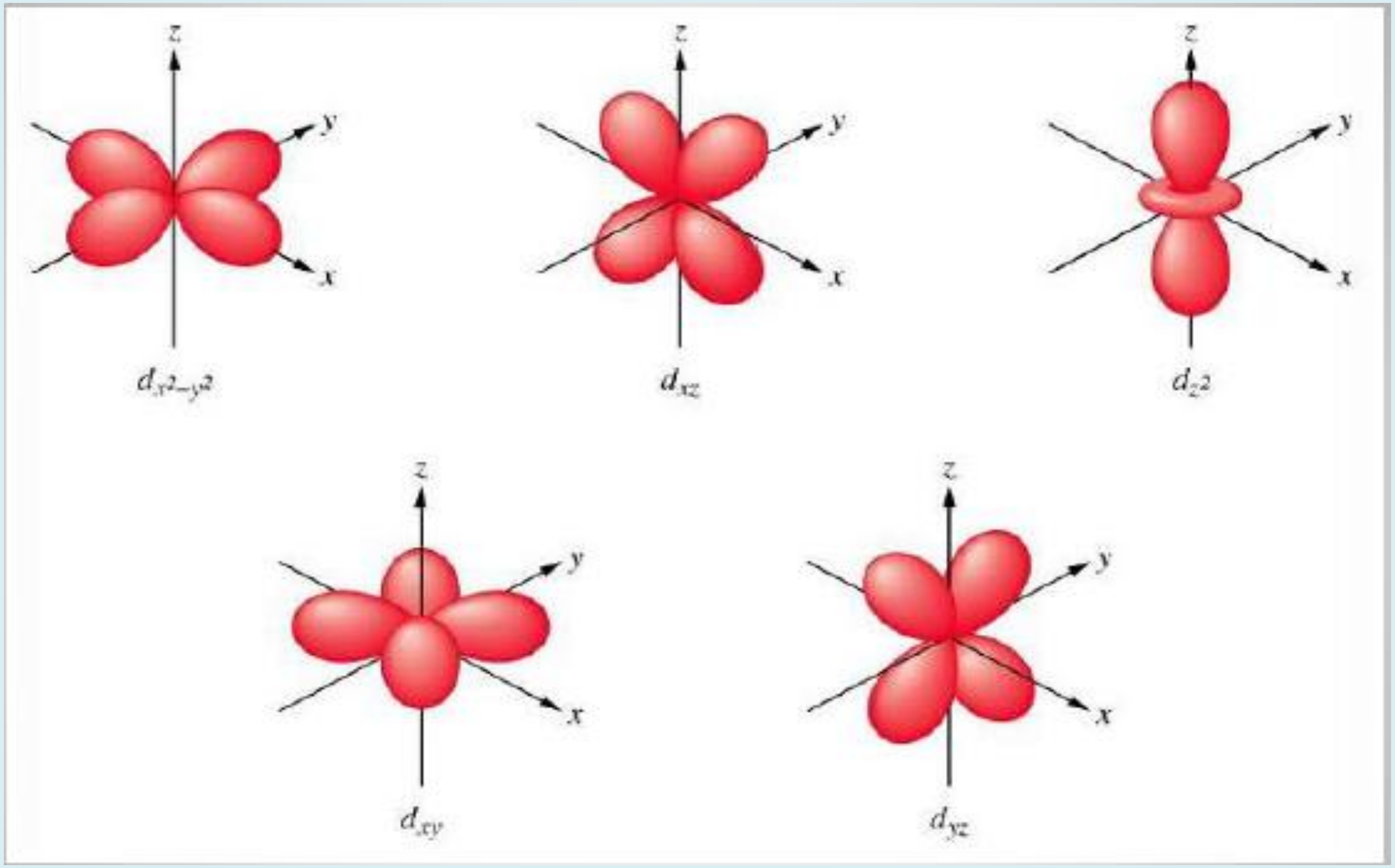
l- орбітальне квантове число, визначає форму орбіталей



$$\Psi_{2p,0} = A(r)\cos(\theta), \quad \Psi_{2p,\pm 1} = A(r)\sin(\theta)\exp(\pm i\phi),$$

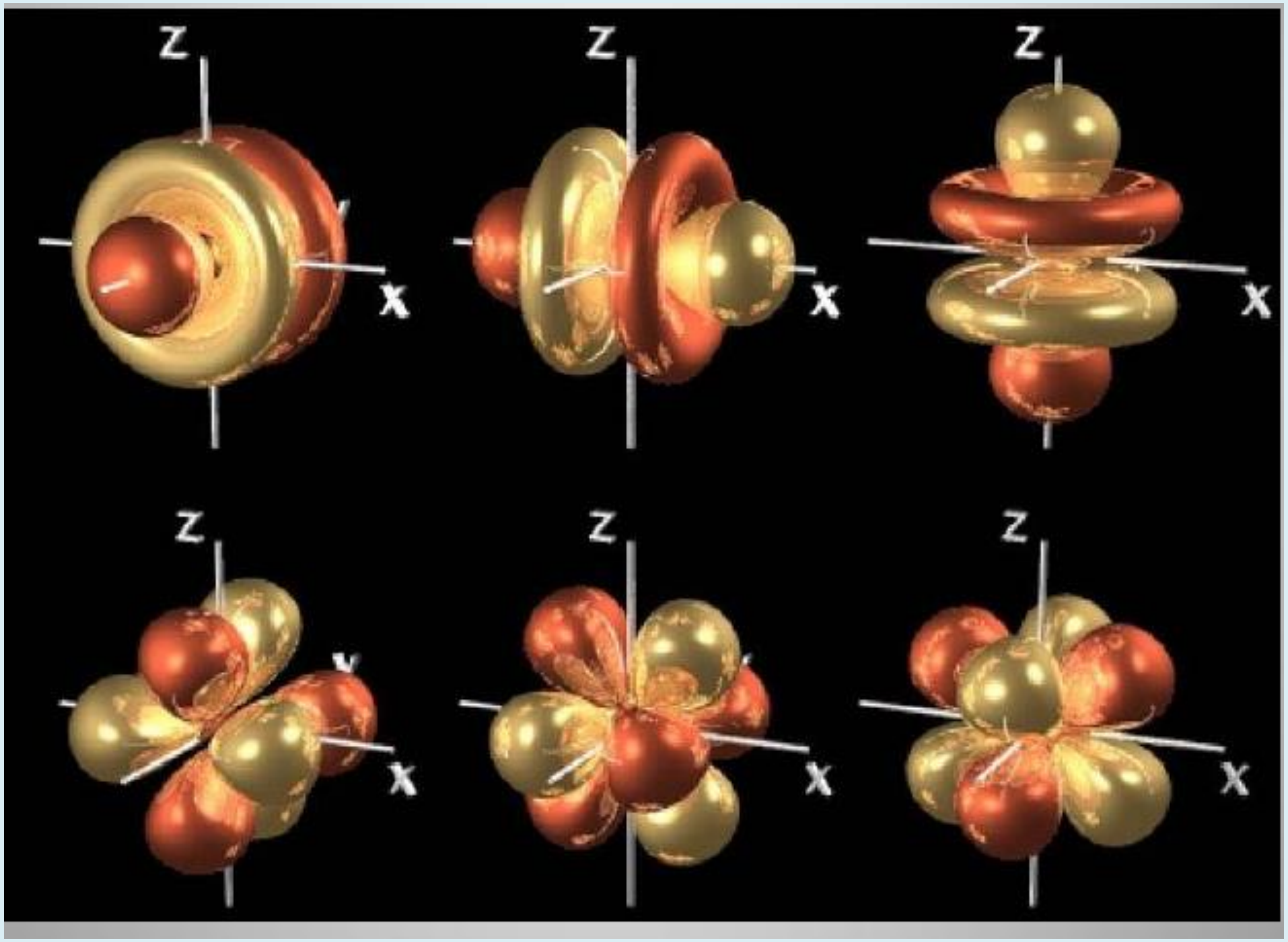
$$A(r) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{2r_o}\right)^{5/2} r\exp\left(-\frac{Zr}{2r_o}\right)$$

Форми 3d- орбіталей



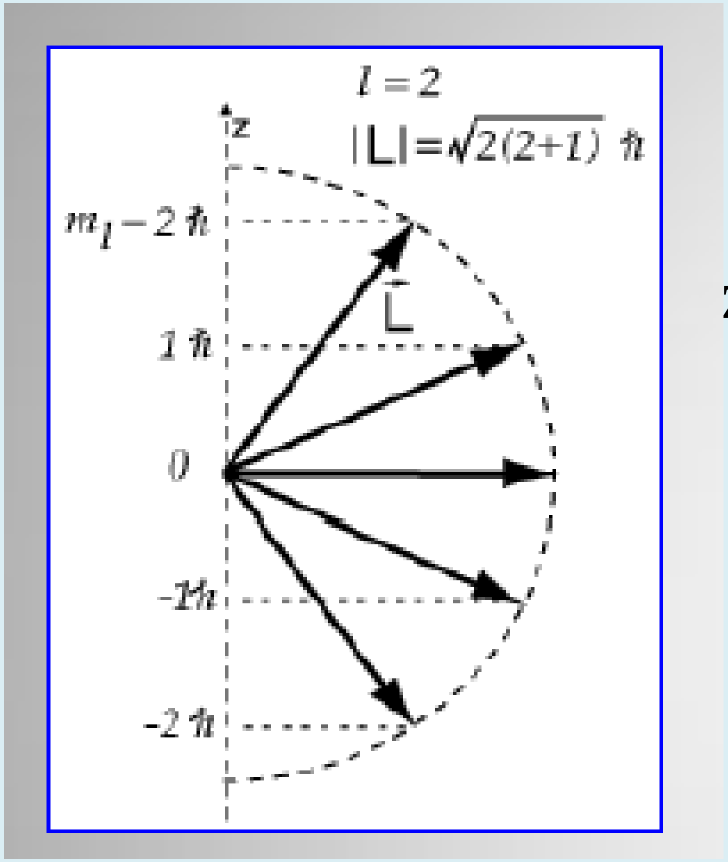
$$\Psi_{3d,xz} = \frac{1}{81}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{Z}{2r_o}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3r_o}\right)\sin(\theta)\cos(\theta)\cos(\phi)$$

Форми 4f- орбіталей



Орбітальне квантове число

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



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

$$\boxed{L^2\Psi = \hbar^2 l\left(l+1\right)\Psi, \quad l = m_{\max}}$$

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

Фізичний зміст кв. числа m:

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

Магнітне квантове число

Третє квантове число (m) задає орієнтацію орбіталі в просторі.

Якщо m≠0, з виразу для *Φ(φ)* очевидно, що хвильові функції є комплексними.

Запишемо сферичні гармоніки:

$$Y'_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{l,m} + Y_{l,-m}\right); \qquad Y''_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{l,m} - Y_{l,-m}\right).$$

Враховуючи формули Ейлера:

$$\frac{\exp(im\varphi) - \exp(-im\varphi)}{2i} = \sin m\varphi;$$

$$\frac{\exp(im\varphi) + \exp(-im\varphi)}{2} = \cos m\varphi.$$

Можна записати:

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\begin{cases}\cos|m|\varphi \\ \sin|m|\varphi\end{cases},$$

Приклад (*n* = 3, *l* = 2, *m* = ±1)

Негативним значенням m відповідає функція sin, *а позитивним* - cos.

Хвильова функція, з прикладу, перетворюється у дві, що відповідають орбіталям $3{\cdot}d_{xz}$, $3{\cdot}d_{yz}$:

$$\Psi_{3,2,1}(r,\theta,\varphi)=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}\cdot r^2\cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\cdot\sin\theta\cdot\cos\theta\cdot\cos\varphi.$$

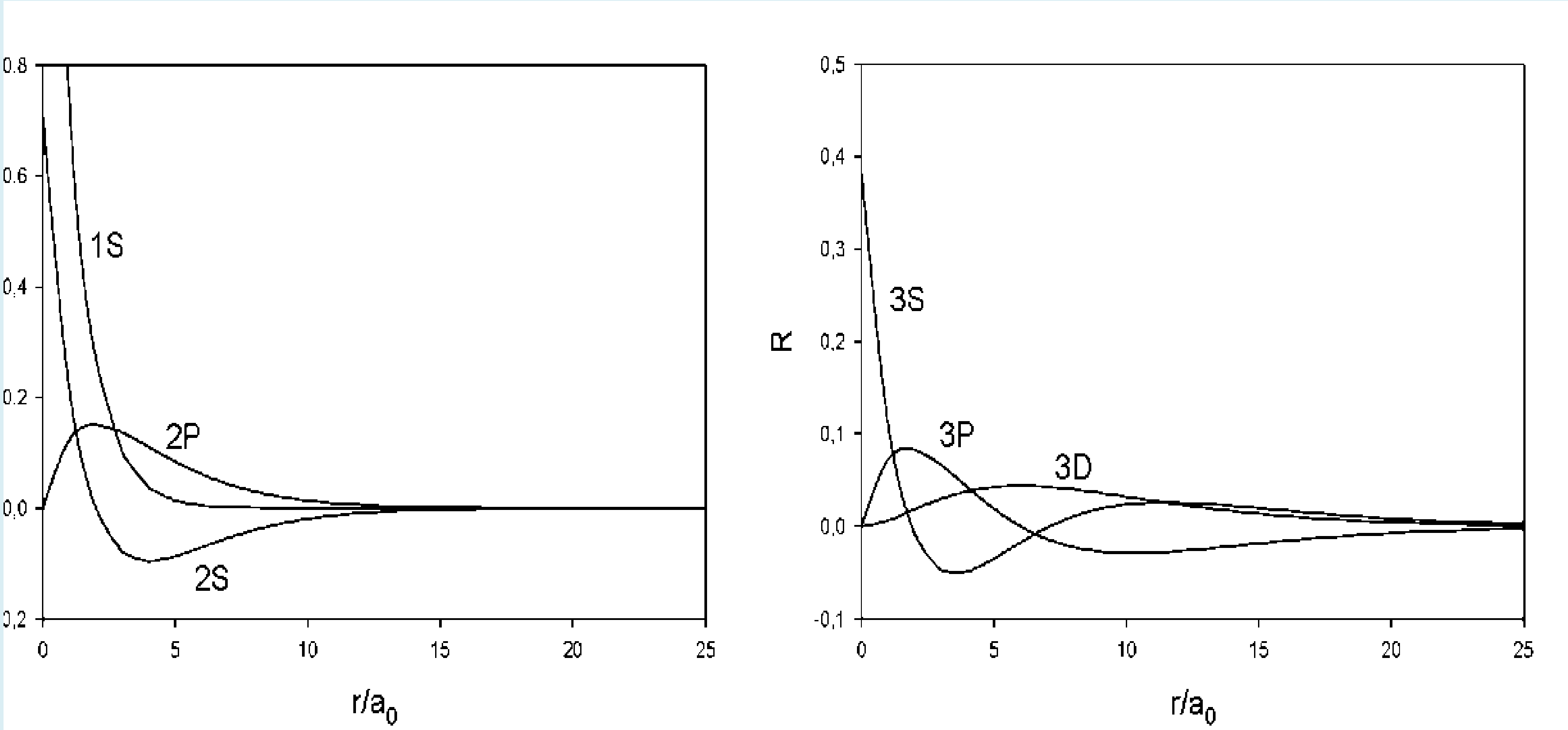
$$\Psi_{3,2,-1}(r,\theta,\varphi)=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}\cdot r^2\cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\cdot\sin\theta\cdot\cos\theta\cdot\sin\varphi.$$

Якщо поєднати декартову та полярну систему координат, запишемо:

$$\Psi_{3,2,1} = N{\cdot}x{\cdot}z{\cdot}\exp(-Zr/3a_0) = \Psi_{3d_{XZ}},$$

$$\Psi_{3,2,-1} = N{\cdot}y{\cdot}z{\cdot}\exp(-Zr/3a_0) = \Psi_{3d_{YZ}},$$

Залежність радіальної частини хвильової ф-ції (R) від r



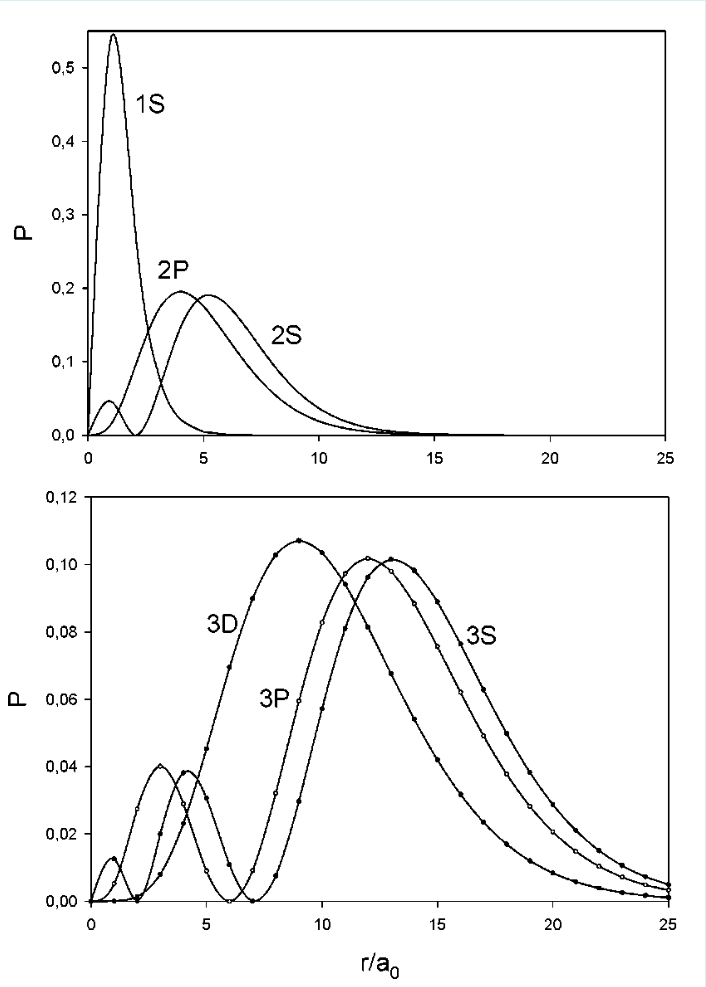
Вузлові точки або в*узли – це точки в яких ф-ція перетворюється в 0, їх є (n - l – 1)*

Радіальна функція розподілу

Ймовірність знаходження електрону в просторі між значеннями *r і r+∂r* рівна:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2\, r^2 \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \times$$

$$\times \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} [Y_{lm}(\theta,\varphi)]^2 \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = P_{nl}(r)dr.$$



Для 1s-орбіталі → a_0

2s-орбіталі → *(4-5)* a_0

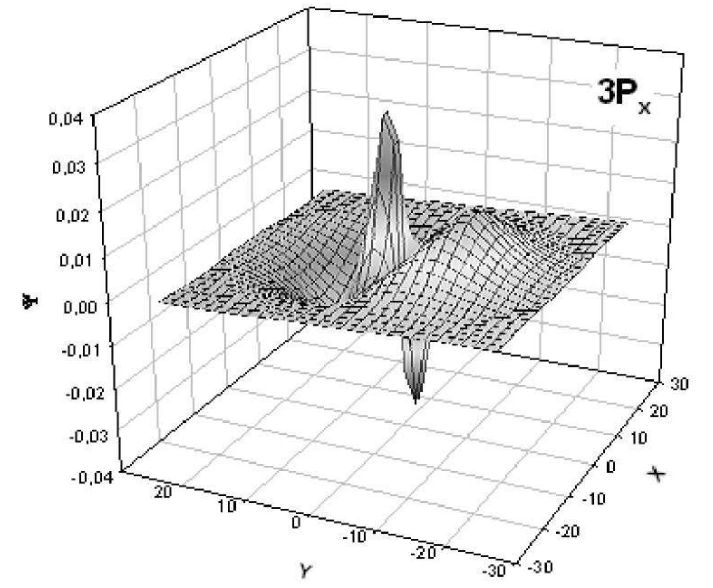
3s-орбіталі → *(8-14)* a_0

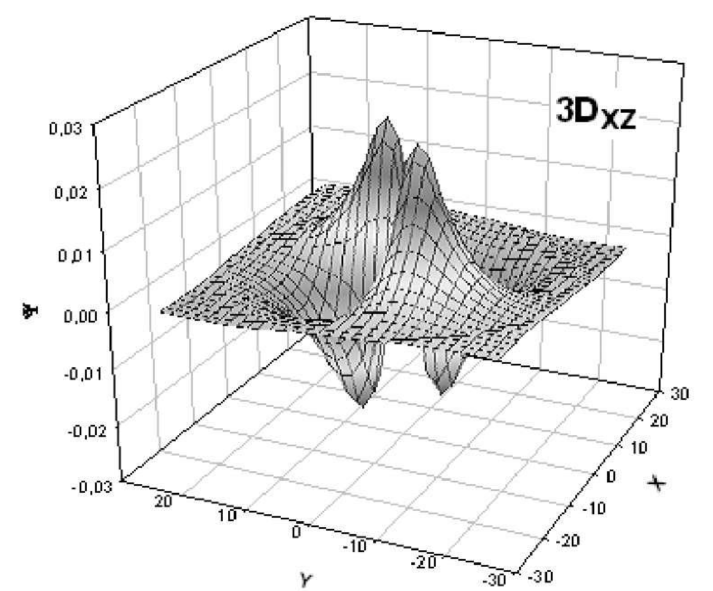
Графічні сферичні гармоніки:

Ймовірність знаходження електрона залежить як від радіальної і від кутової частин атомної орбіталі.

- Повна хвильова функція - добутком радіальної і кутової частин, а графічне зображення комбінує особливості.
- Кутова частина задає розподіл і знак хвильової функції в просторі, а радіальна частина визначає амплітуду хвильової функції та зміну знаку ψ .

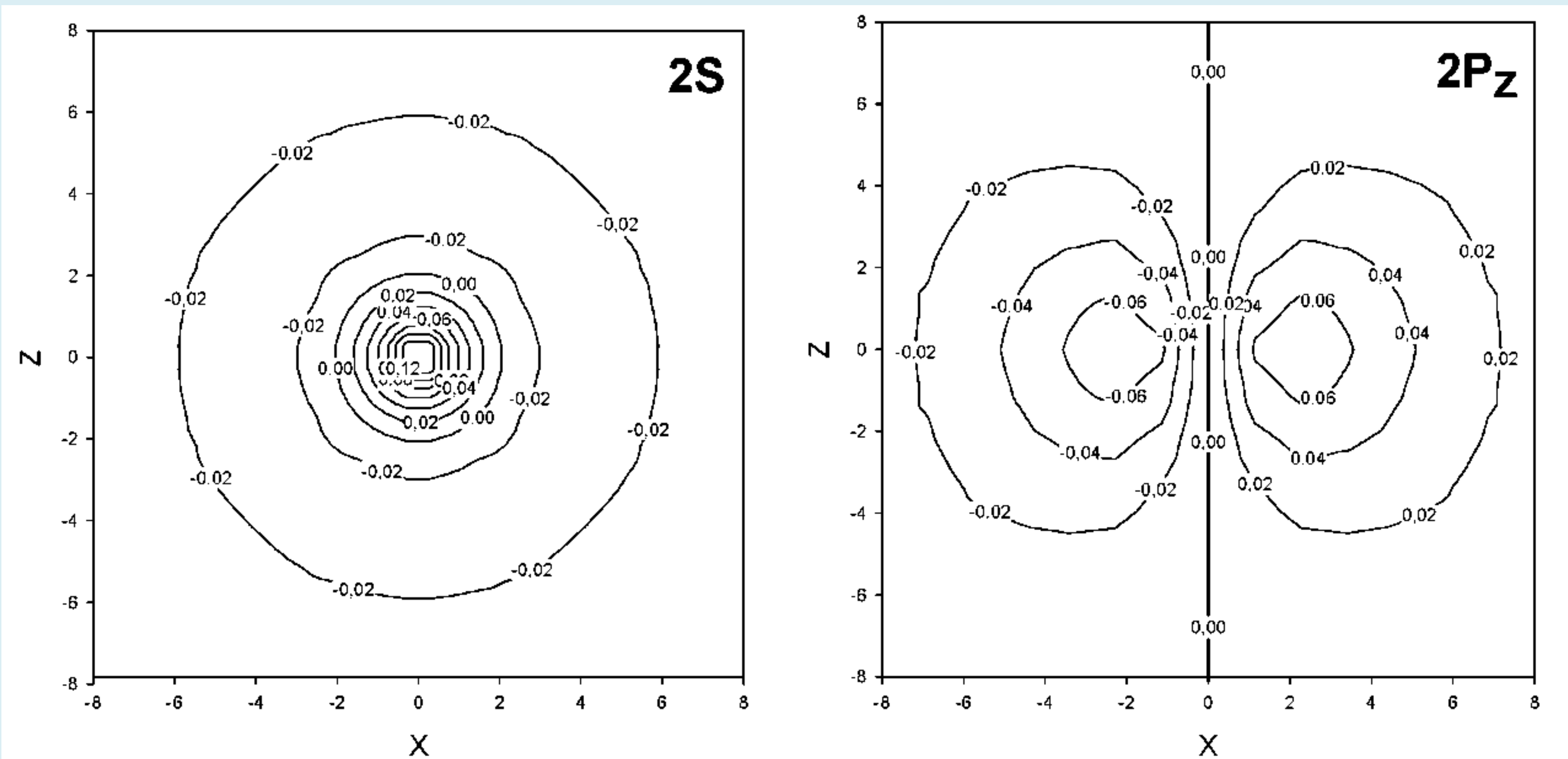
Так, хвильова функція 3s- орбіталі кулеподібна, але треба мати на увазі, що при віддаленні від ядра ψ *двічі міняє знак на протилежний. Кутова частина хвильової функції 3Р-орбіталі має додатній знак в області додатніх значень x і від'ємний - в області -x.*



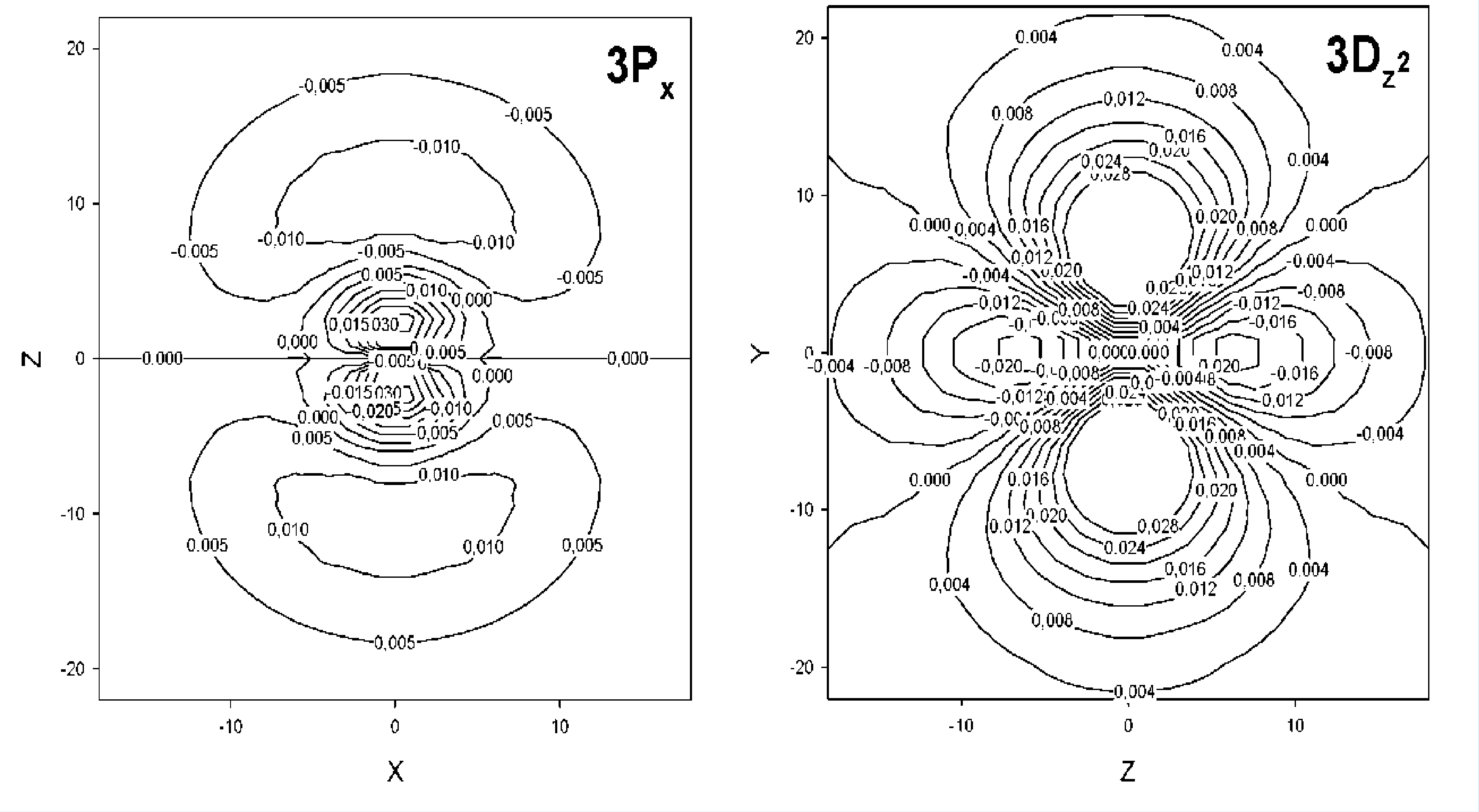


Просторові контурні карти ψ і ψ² (2 змінні)

Лінії на графіках з’єднюють точки простору, в яких хвильова функція орбіталі має однакове значення.



Просторові контурні карти



Дякую за увагу!