Физика с элементами компьютерного моделирования. БИТ 2019-2020. Второй семестр.
Лектор Н.В. Теплова, преподаватели практики О.Н. Сергаева, Т.А. Эйхвальд
Модуль №6. Проект№2. Срок сдачи проекта – консультация перед экзаменом.
Максимальный балл за проект – 7 баллов.
Проект можно защищать в группах по 3 человека.

Тема проекта: Квантово-механическая модель атома.

Теория.

В квантовой физике вероятность обнаружения электрона в заданном объеме около ядра атома в стационарном состоянии не зависит от времени и определяется как:

$W(x,y,z)=\int\limits_V |\Psi|^2 dV$, где $|\Psi|^2=\Psi\cdot\Psi^*$, $\Psi(x,y,z)$ - комплексная волновая функция электрона в атоме, удовлетворяющая дифференциальному уравнению Шрёдингера второго порядка в частных производных для частицы массой *m*, движущейся в потенциальном поле *U=U(x,y,z)* (в стационарной задаче поле не изменяется во времени):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi+U(x,y,z)\Psi=E\Psi$$

где $\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x}+\frac{\partial^2}{\partial y}+\frac{\partial^2}{\partial z}$ - оператор Лапласа, $\hbar=\frac{h}{2\pi}=1,05\cdot10^{-34}\,Дж\cdot c$ - постоянная Планка, *E* – полная энергия частицы.

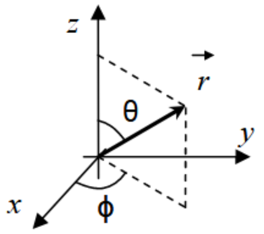
Решение уравнения Шрёдингера – волновая функция $\Psi(x,y,z)$ - удовлетворяет условиям регулярности:

1. *Условие конечности волновой функции.* Волновая функция не может принимать бесконечных значений, таких, что интеграл нормировки $W(x,y,z)=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}|\Psi|^2\,dV=1$ станет расходящимся. В частности, в задачах с нормированной волновой функцией квадрат модуля волновой функции должен стремиться к нулю на бесконечности.
2. *Условие однозначности волновой функции.* Волновая функция должна быть однозначной функцией координат и времени, так как плотность вероятности обнаружения частицы должна определяться в каждой задаче однозначно. В задачах с использованием цилиндрической или сферической системы координат условие однозначности приводит к периодичности волновых функций по угловым переменным.
3. *Условие непрерывности волновой функции.* В любой момент времени волновая функция должна быть непрерывной функцией пространственных координат. Кроме того, непрерывными должны быть также частные производные волновой функции

Уравнение Шрёдингера решается точно только для водородоподобного атома с одним электроном, заряд ядра которого равен *q=+Ze*, где *Z* – порядковый номер элемента (Z=1 для атома водорода), $e=1,6\cdot10^{-19}\,Кл$ - элементарный заряд.

Между ядром и электроном действует сила Кулона: $\vec{F} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{qe}{r^2}\frac{\vec{r}}{r}$, где r – расстояние между ядром и электроном. Считая, что ядро находится в начале системы координат r=0 (x=y=z=0), потенциальная энергия взаимодействия (или поле, в котором находится электрон), описывается как: $U(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{qe}{r}$. Уравнение Шрёдингера преобразуется: $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\Psi = E\Psi$.

Стационарное уравнение Шредингера принято решать в сферической системе координат, связанной с декартовой системой соотношениями: $x = r\sin\theta\cos\phi$, $y = r\sin\theta\sin\phi$, $z = r\cos\theta$



(см. рис.1.). Переписанное в сферической системе координат уравнение Шредингера принимает вид:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} + \frac{\cos\theta}{r^2\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0$$

Перепишем уравнение в виде

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\right)\psi = -\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right]$$

Уравнение такого вида решается методом разделения переменных с помощью представления волновой функции в виде произведения двух функций с разделенными переменными: $\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\cdot Y(\theta,\phi)$, где $R(r)$ - радиальная часть, а $Y(\theta,\phi)$ - угловая часть. Подставляя произведение в уравнение Шредингера получим:

$$\frac{r^2}{R(r)}\left[\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial R(r)}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\right)\right] =$$

$$= -\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right]$$

В курсе математической физики [А.Н. Тихонов, А.А. Самарский «Уравнения математической физики»] показано, что правая и левая часть уравнения приравниваются константе, т.к. зависят от разных переменных. Слева – от r, справа от θ и ϕ. Также показано, что для уравнения угловой части эта константа равна *l(l+1), l=0,1,2,3…* и *l* –орбитальное квантовое число:

$$-\left[\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right] = l(l+1)Y(\theta,\phi)$$

Решения этого уравнения также широко известны в математике и называются сферическими функциями. Нормированные решения с точностью до знака записываются в виде:

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi) = A_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}\,.$$

Здесь

$$A_{l,m} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!\,(2l+1)}{(l+|m|)!\,4\pi)}}$$

нормировочный коэффициент. l - орбитальное квантовое число; m=0,±1,±2,±3…$\pm l$ – магнитное квантовое число.

$$P_e^m(\cos\theta) = \left(1-\cos^2\theta\right)^{\frac{|m|}{2}} \frac{\partial^m}{(\partial\cos\theta)^{|m|}} P_e(\cos\theta)$$

$$P_e(\cos\,\theta) = \frac{1}{2l\,l!}\frac{\partial l}{(\partial\cos\theta)\,l}(\cos 2\,\theta - 1)\,l$$

- полиномы Лежандра. $i = \sqrt{-1}$ - мнимая единица.

Уровни в атоме:

Главное квантовое число — целое число, для водорода и водородоподобных атомов определяет возможные значения энергии.

Орбитальное (побочное или азимутальное) квантовое число — определяет форму распределения амплитуды волновой функции электрона в атоме, то есть форму электронного облака. Если l=0, то орбиталь имеет форму сферы (s-орбиталь), если l=1, то гантели (p-орбиталь) итд.

Магни́тное ква́нтовое число́ —характеризует ориентацию в пространстве орбитального момента импульса электрона или пространственное расположение атомной орбитали. Оно принимает целые значения от *-l* до *+l*, где *l* — орбитальное квантовое число, то есть имеет ровно столько значений, сколько орбиталей существует на каждом подуровне.

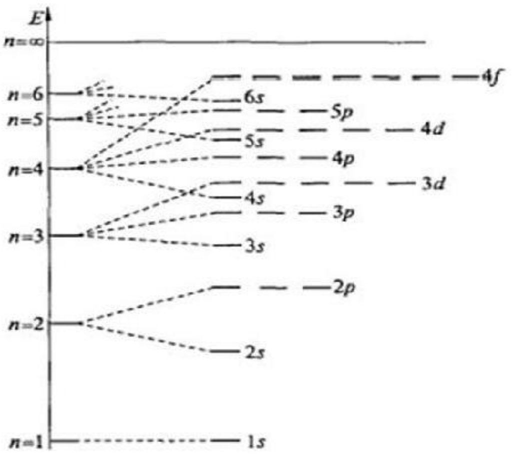


Рис. 2. Энергетические уровни атома водорода.

Левая часть уравнения Шрёдингера в сферических координатах приравнивается той же константе *l(l+1),* тогда после простых преобразований получаем:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) - (\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r})R = ER\ .$$

После перехода к безразмерным переменным по формулам:

$\rho = \frac{r}{a}$, $\varepsilon = -\frac{E}{E_0}$, где a=0,529 $\overset{0}{A}$, $E_0 = 27{,}07$ эВ

уравнение (229) пишется в виде

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho} + (-2\varepsilon - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2z}{\rho})R = 0\,. \qquad (7.23)$$

Решения этого уравнения также хорошо известны в математике. Они также определяются двумя квантовыми числами $n=1,2,3,\ \dots$ – главное квантовое число и $l = 0,1,2,\ \dots,\ n\text{-}1$ – орбитальное квантовое число.

$$R_{nl} = A_{nl}\,\rho^{l} e^{-\beta\rho} L_{n+l}^{2l+1}(2\rho\beta)\,, \qquad (7.24)$$

где $$A_{nl} = \frac{1}{(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!}}\left(\frac{2z}{n}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad (7.25)$$

нормировочный коэффициент.

$$\beta = \sqrt{2\varepsilon} \ \text{ и } \ n - \frac{z}{\beta} = 0 \qquad (7.26)$$

$L_{n+l}^{2l+1}(2\rho\beta)$ – присоединенный полином Лаггера.

Нормированные полиномы Лаггера определяются выражениями

$$L_{\gamma}^{\alpha}(\xi) = \frac{d\alpha}{d\xi\alpha} L_{\gamma}(\xi)\,, \qquad (7.27)$$

$$L_{\gamma}(\xi) = e^{\xi}\frac{d^{\gamma}}{d\xi^{\gamma}}(e^{-\xi}\xi^{\gamma})\,. \qquad (7.28)$$

(В нашем случае $\alpha = 2l+1, \gamma = n+l, \xi = 2\beta\rho$).

Значение энергии электрона в водородоподобном атомне на уровне n:

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{me^4z^2}{2n^2\hbar^2}\ Дж = -13{,}5\frac{z^2}{n^2}\ эВ\ .$$

Излучаемые частоты определяются как

$$\omega_{ik} = \frac{E_i - E_k}{\hbar}\ .$$

Минимальная энергия получается при n=1. E_1=-13,5 эВ. (z=1).

Состояние атома с минимальной энергией называется основным состоянием. Таким образом, радиальная функция основного состояния атома водорода имеет вид:

$$R_{10}(r) = 2\sqrt{\frac{1}{a^3}}e^{-\frac{r}{a}}\ . \qquad (7.31)$$

Тогда полная волновая функция основного состояния будет

$$\psi_{100}(r,\vartheta,\varphi) = R_{10}(r)Y_{00}(\vartheta,\gamma) = \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}}e^{-\frac{r}{a}}\ . \qquad (7.32)$$

Плотность вероятности

$$|\psi_{100}|^2 = \frac{1}{\pi a^3}e^{-\frac{2r}{a}}\ . \qquad (7.33)$$

Пусть $dv = 4\pi r^2 dr$ – объем шарового слоя радиуса r и толщины dr. Вероятность обнаружения электрона внутри этого слоя будет

$$dw = |\psi_{100}|^2 dv = |\psi_{100}|^2 4\pi r^2 dr\ .$$

Величина

$$p(r) = \frac{dw}{dr} = |\psi_{100}|^2 4\pi r^2 \qquad (7.34)$$

есть вероятность обнаружения электрона внутри шарового слоя радиуса r и единичной толщины. Причем максимум вероятности приходится на расстояние r=a=0,529 $\overset{0}{A}$, что можно найти из условия экстремума p(r). (Обратим внимание, что a=0,529 $\overset{0}{A}$ есть первый боровский радиус).

Задание на моделирование для атома водорода

1) Для главных квантовых чисел n=1,2,3,4 и всех соответствующих им орбитальных чисел:

- рассчитать радиальные функции $R_{nl}(\rho)$.

- построить графики функций $R_{nl}(\rho)$, $|R_{nl}(\rho)|^2$ и вероятности обнаружения электрона на расстоянии ρ от ядра $D(\rho) = |R_{nl}(\rho)|^2 \cdot 4\pi\rho^2$.

- Уровень энергии E_n и все возможные частоты излучения и поглощения.

2) Для соответствующих орбитальных чисел:

- рассчитать все формы орбиталей s, p, d, f (l=0,1,2,3) для всех возможных магнитных чисел $Y_{lm}(\theta,\phi)$. Построить форму орбитали в координатах (θ,ϕ).

3) Вычислить волновые функции состояний $\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta,\phi)$ для указанных выше квантовых чисел n,m,l и построить их графики в полярных координатах r,θ,ϕ, величину функции обозначая цветовой шкалой.

Содержание отчета:

1. **Теоретическая часть. Мотивация. Что покажут расчеты?**
2. **Расчетная часть. Текст кода и результаты расчетов. Графики, систематизированные по квантовым числам.**
3. **В работе обязательно сделать выводы.** Какой смысл несет магнитное квантовое число? Как различаются графики $\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta,\phi)$ для разных магнитных квантовых чисел? На каком расстоянии от ядра вероятность обнаружения электрона максимальна? Можно ли это расстояние оценить в рамках модели Бора? Почему $|\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2 = |R_{nl}(r)|^2$? Что нового о строении атома Вы узнали из расчетов? Можно ли применить эти расчеты для много электронных атомов? Какие уточнения необходимо сделать при этом?

Литература:

Р.Ф. Маликов. «Практикум по компьютерному моделированию» стр. 199

А.Н. Тихонов, А.А. Самарский «Уравнения математической физики»

И.В. Савельев, Курс общей физики, т.3, стр. 330 Атом водорода

Д.В. Сивухин, Курс общей физики, т.5, Атомная физика