Атом водню та воднеподібні атоми

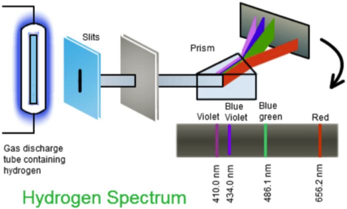
Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Атом водню

Історичні аспекти

Первый шаг всегда труден и незаметен. Поэтому об Иоганне Якобе Бальмере (1825—1898), который впервые обнаружил какую-то систему в этом хаосе чисел, мы знаем очень мало. Известно, что родился он 1 мая 1825 года в маленьком городке Лаузене Базельского кантона, там же окончил среднюю школу, а затем изучал математику в университетах Карлсруэ, Берлина и Базеля. В 1869 году он стал доктором философии и приват-доцентом Базельского университета, но вскоре оставил профессорское кресло и предпочел преподавать физику в женской гимназии. Бальмеру было уже 60 лет, когда он вдруг заметил, что четыре спектральные линии в видимой части спектра водорода расположены не беспорядочно, а образуют серию, которую можно описать единой формулой:



$$\boxed{\lambda = b\frac{k^2}{k^2 - n^2}}$$

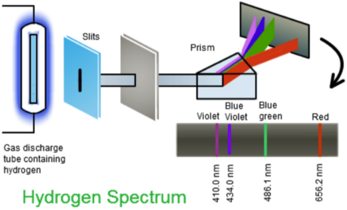
где $n = 2$, $k = 3, 4, 5, 6$, $b = 3645.6$ Å.

Вычисленно Бальмером	Измерено Ангстремом	n	k
6562.08	6562.10	2	3
4860.80	4860.74	2	4
4340.00	4340.10	2	5
4101.30	4101.20	2	6

Цитується по книзі: По ту сторону кванта Л. Пономарев

Атом водню

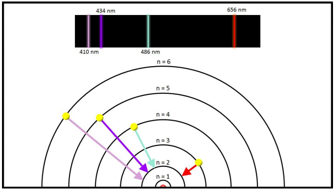
Історичні аспекти

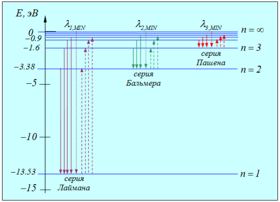


Формула Рідберга

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = Ry\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)}$$

$$Ry = 1.77576096 \cdot 10^7 \ 1/\text{м}$$





Рівняння Шредінґера

Проклтые квантовые скачки

Бор всегда не мог дождаться, когда проснется больной Шредингер, и будил его для продолжения дискуссий. В конце концов, изнуренный Шредингер заявил: "Если эти проклятые квантовые скачки сохранятся в физике, я простить себе не смогу, что вообще связался с квантовой теорией!". И Бор смягчился. Спор не разрешился, но в этой фразе проявился не научный спор, а человеческий характер. Бор: "Но зато все мы чрезвычайно благодарны Вам …Ваша волновая механика принесла с собой такую математическую ясность и простоту, что явилось гигантским шагом вперед".

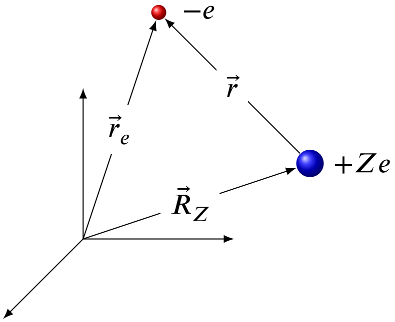
Шредингер уехал в подавленном состоянии. Он не смог защитить смысл Ψ*-функции, Шредингер полагал, что* $|\Psi|^2$ *определяет плотность "распределения"частицы, размазанной по пространству.*

Атом водню

V СОЛЬВЕЕВСЬКИЙ КОНГРЕС (1927 ГОД)

МЕМ: Сумарний інтелект цих людей більше ніж у всіх разом на цій планеті

Рівняння Шредінґера для воднеподібного атома



$$\boxed{\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\vec{r}_e^2}+\frac{\hbar^2}{2m_Z}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\vec{R}_Z^2}+\left(E_{\mathrm{tot}}+\frac{Ze}{r}\right)\Psi=0} \tag{1}$$

де $\vec{r}_e$ і $\vec{R}_Z$ радіус-вектори, відповідно, електрона і ядра, E_{tot} — повна енергія системи.

Рівняння Шредінґера для воднеподібного атома

Адіабатичне наближення

Хвильову функцію можна представити у вигляді:

$$\Psi = \psi(\vec{r})\chi(\vec{R}) \tag{2}$$

Рівняння Шредінгера (1) дозволяє розділити змінні.

$$\frac{\hbar^2}{2(m_e + m_z)} \cdot \frac{\partial^2 \chi(\vec{R})}{\partial \vec{R}^2} + E_{\text{CM}} \cdot \chi(\vec{R}) = 0 \tag{3}$$

— описує рівномірний прямолінійний рух центру мас, а рівняння

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} + \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi(\vec{r}) = 0 \tag{4}$$

— рівняння для відносного руху, де $m \approx m_e$ — приведена маса, $E_{\text{tot}} = E_{\text{CM}} + E$ — повна енергія системи.

Атомні одиниці

Атомна система одиниць

одна з природних систем одиниць, яка застосовується в атомній фізиці та квантовій хімії, де в розрахунках часто використовується заряд і маса електрона. Вперше запропонована Д. Хартрі в 1928 році. Стандартне позначення англ. Atomic Units (au або a.u.)

Борівський радіус: $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.53$ Å.

Одиниця енергії $E_0 = \frac{e^2}{a_0} = -\frac{me^4}{\hbar^2} = 27.2113845(23)$ еВ.

Атомні одиниці

Стала планка: $\hbar = 1$ – атомна одиниця дії,
Елементарний заряд: $e = 1$ – атомна одиниця заряду,
Радіус бора: $a_0 = 1$ – атомна одиниця довжини,
Маса електрона: $m_e = 1$, атомна одиниця маси.

Атомні одиниці

Рівняння Шредінгера для електрона в полі ядра

$$\boxed{\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}\right)\Psi = E\psi,}$$

Борівський радіус: $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.53$ Å.

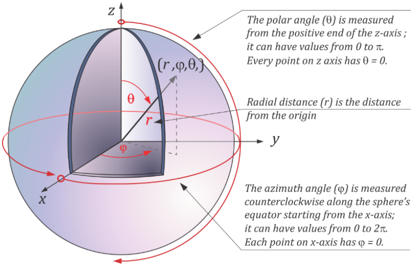
Одиниця енергії $E_0 = \frac{e^2}{a_0} = -\frac{me^4}{\hbar^2} = 27.2113845(23)$ еВ.

Атомні одиниці

Стала планка: $\hbar = 1$ – атомна одиниця дії,
Елементарний заряд: $e = 1$ – атомна одиниця заряду,
Радіус бора: $a_0 = 1$ – атомна одиниця довжини,
Маса електрона: $m_e = 1$, атомна одиниця маси.

Радіальна та кутова частини

Сферичні координати:



∇^2 — лапласіан в безрозмірних координатах, з якого можна виділити радіальну та кутову частину в сферичних координатах

$$\nabla^2 = \underbrace{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}}_{\text{радіальна частина}=\nabla^2} + \underbrace{\frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)}_{\text{кутова частина}=-\hat{L}^2}. \qquad (5)$$

Безрозмірне рівняння

Розділення змінних

$$\boxed{\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}\right)\Psi = E\psi,}$$

Радіальну частину лапласіана позначимо як ∇_r^2, а кутову $-\hat{L}^2$, отже:

$$\left[-\frac{\nabla_r^2}{2} + \frac{\hat{L}^2}{2r^2} - \frac{Z}{r}\right]\psi = E\psi, \tag{6}$$

Як відомо, рівняння (6) дозволяє розділити змінні, представивши хвильову функцію у вигляді добутку радіальної та кутової частини:

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\cdot Y(\theta,\phi). \tag{7}$$

Аналіз кутової частини

Функції $Y(\theta, \psi)$ є власними функціями оператора $\hat{L}^2$:

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \tag{8}$$

з власними значеннями:

$$L^2 = l(l+1). \tag{9}$$

Функції $Y_l^m(\theta, \phi)$ — називаються сферичними функціями (або сферичними гармоніками) і мають вигляд:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}, \tag{10}$$

де $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ — приєднані поліноми Лежандра ($x = \cos\theta$):

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l. \tag{11}$$

Аналіз кутової частини

Функції $Y(\theta, \psi)$ є власними функціями оператора $\hat{L}^2$:

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \tag{8}$$

з власними значеннями:

$$L^2 = l(l+1). \tag{9}$$

Сферичні функції нормовані умовою:

$$\int\limits_0^{\pi} \int\limits_0^{2\pi} |Y_l^m|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1.$$

Аналіз кутової частини

Явний вигляд кількох сферичних гармонік наведений в таблиці.

l	m	$Y_l^m(\theta,\phi)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
1	1	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{i\phi}$
1	-1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$
2	1	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{i\phi}$
2	-1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\phi}$
2	2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{2i\phi}$
2	-2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{-2i\phi}$

Аналіз кутової частини

Функції $Y(\theta,\psi)$ є власними функціями оператора $\hat{L}^2$:

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = l(l+1)Y_l^m(\theta,\phi), \tag{8}$$

з власними значеннями:

$$L^2 = l(l+1). \tag{9}$$

Оператор $\hat{L}$ — є оператором моменту імпульсу (виражений в одиницях $\hbar$), а рівняння (8) є рівнянням на власні значення та власні функції оператора квадрата моменту імпульсу.
Квантове число l визначає модуль моменту імпульсу. Стани з значеннями l позначають літерами латинського алфавіту:

Значення l	0	1	2	3	4
Позначення	s	p	d	f	g

Аналіз кутової частини

Функції $Y(\theta, \psi)$ є власними функціями оператора $\hat{L}^2$:

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \tag{8}$$

з власними значеннями:

$$L^2 = l(l+1). \tag{9}$$

Сферичні гармоніки є також власними функціями оператору проекції моменту імпульсу L_z (вираженого в одиницях $\hbar$) на вісь z:

$$\hat{L}_z Y(\theta, \phi) = m Y(\theta, \phi) \tag{10}$$

З рівняння (10) випливає, що стани з заданим моментом імпульсу та його проекцією можливі, якщо $l \geq |m|$. З фізичної точки зору це означає, що проекція по модулю не може перевищувати сам вектор, тому можливі значення квантового числа m:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \tag{11}$$

Аналіз кутової частини

Комутатор операторів $\left[\hat{L}^2, \hat{L}_z\right] = 0$, а комутатори $\left[\hat{L}_x, \hat{L}_z\right] \neq 0$ та $\left[\hat{L}_y, \hat{L}_z\right] \neq 0$, це означає що одночасно можуть бути визначеними лише абсолютне значення моменту імпульсу і його проекція на вісь z, дві інші проекції є невизначеними. Отже, $\vec{L}$ перцесує навколо осі z описуючи конуси з вершиною в початку координат.

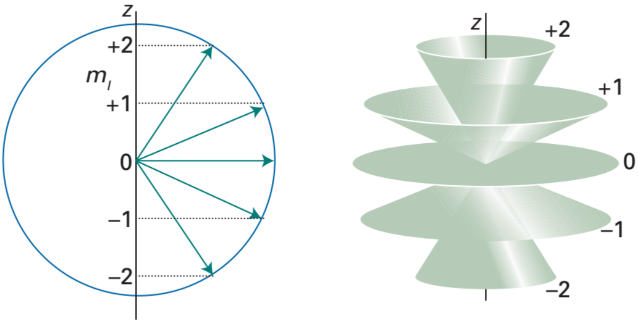


Рис.: Просторове квантування

Аналіз кутової частини

Декартовий базис

Гармоніка $Y_{1,0}$ є дійсною функцією косинуса. Косинус має максимальну величину при $\theta = 0$ і $\theta = \pi$, що співпадає з напрямком осі OZ декартової системи координат, тому цю функцію зручно назвати p_z, виразивши її через декартову координату z:

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = p_z,$$

оскільки $z = r\cos\theta$. Однак дві інші функції, які відповідають тому ж самому орбітальному числу $l = 2$, мають складний вираз, кожна з яких містить уявний компонент $e^{im\phi}$ і не відповідає якомусь визначеному напрямку.

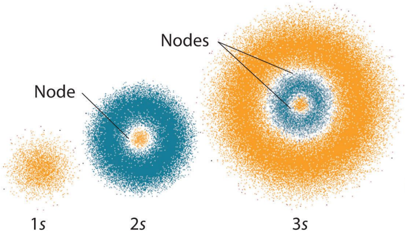
Аналіз кутової частини

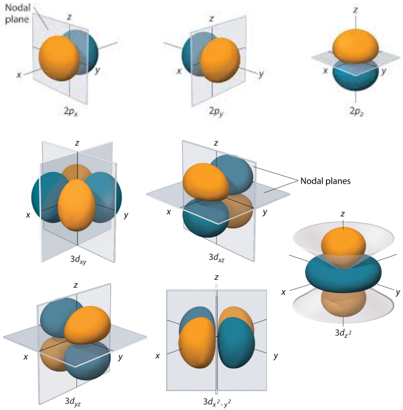
Декартовий базис

Назва стану	Суперпозиція	Значення
p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_1^{-1} - Y_1^{+1}\right)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}\frac{x}{r}}$
p_y	$\frac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_1^{-1} + Y_1^{+1}\right)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}\frac{y}{r}}$
p_z	Y_1^0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}\frac{z}{r}}$
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_2^{+2} + Y_2^{-2}\right)$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}\frac{x^2-y^2}{r^2}}$
d_{xy}	$\frac{-i}{\sqrt{2}}\left(Y_2^{+2} - Y_2^{-2}\right)$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}\frac{xy}{r^2}}$
d_{xz}	$\frac{-1}{\sqrt{2}}\left(Y_2^{+1} - Y_2^{-1}\right)$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}\frac{xz}{r^2}}$
d_{yz}	$\frac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_2^{+1} + Y_2^{-1}\right)$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}\frac{yz}{r^2}}$
d_{z^2}	Y_2^0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}\frac{3z^2-r^2}{r^2}}$

Аналіз кутової частини

Декартовий базис





Аналіз радіальної частини

Після підстановки (7) в (6)врахувавши (8), отримаємо:

$$\left(\nabla_r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{r} + 2E\right) R(r) = 0 \qquad (8)$$

Рівняння (8) має розв'язки:

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{4Z^3(n-l-1)!}{n^4(n+l)!}} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) e^{-\frac{Zr}{n}} \qquad (9)$$

при значеннях

$$\boxed{E = -\frac{Z^2}{2n^2},} \qquad (10)$$

де $L_i^j(x) = \frac{x^{-j}e^x}{n!} \frac{d^i}{dx^i}\left(e^{-x}x^{i+j}\right)$ — узагальнений поліном Лагерра.

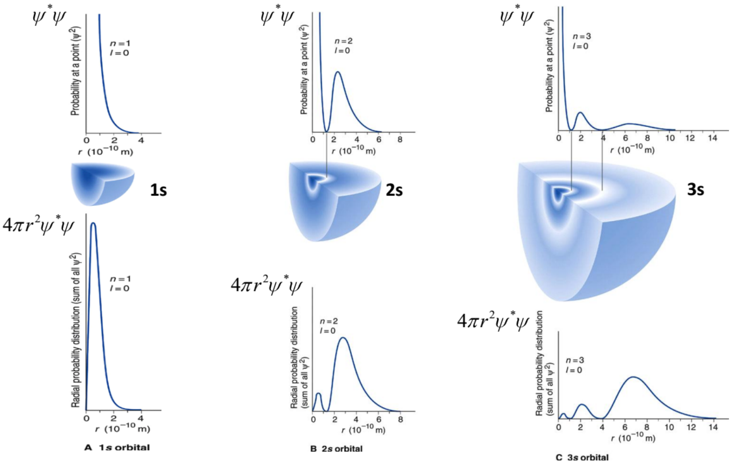
Функції $R_{n,l}(r)$ нормовані умовою $\int\limits_0^\infty R_{n,l}^2 r^2 dr = 1$.

Аналіз радіальної частини

n	l	$R_{n,l}$
1	0	$2Z^{\frac{3}{2}}e^{-Zr}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}Z^{\frac{3}{2}}(2-Zr)e^{-Zr/2}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}Z^{\frac{3}{2}}Zre^{-Zr/2}$
3	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}}Z^{\frac{3}{2}}(2Z^2r^2-18Zr+27)e^{-Zr/3}$
3	1	$\frac{4}{81\sqrt{6}}Z^{\frac{3}{2}}(6Zr-Z^2r^2)e^{-Zr/3}$
3	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}Z^{\frac{3}{2}}Zr^2e^{-Zr/3}$

Аналіз радіальної частини

Вигляд радіальної залежності



Що таке орбіталь?

Орбіталь — одноелектронна хвильова функція, яка є розв'язком рівняння Шредінгера для воднеподібного атома; задається головним n, орбітальним l, і магнітним m — квантовими числами.

Середні розміри атома атома задаються формулою , яку можна отримати з співвідношення:

$$\langle r \rangle = \int\limits_V \psi(r, \theta, \varphi) r \psi^*(r, \theta, \varphi) dV$$

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{Z} n^2 \left(\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right)$$