Добро пожаловать
в «Физику атома
и атомных явлений!

Тема 10 Уравнение Шредингера для водородоподобной атомной системы в общем случае

1. Решение уравнения Шредингера для водородоподобной атомной системы в общем случае

2. Квантование момента импульса и проекции момента импульса электрона; пространственное квантование

3. Решение радиального уравнения

4. Радиальное и угловое распределение электрона в атомной системе

5. Квантовые числа как параметры функции состояния

1. Решение уравнения Шредингера для водородоподобной атомной системы в общем случае

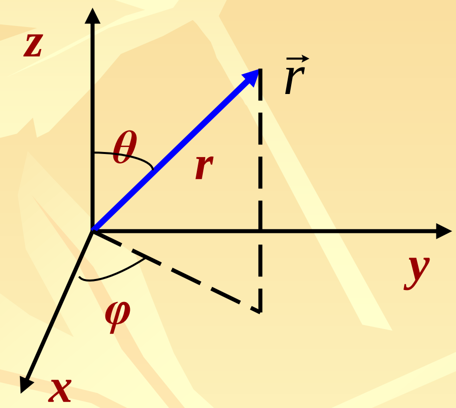
Стационарное УШ для электрона

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(\vec{r})\Psi = E\Psi$$

$$U(\vec{r}) = -\gamma\frac{Ze^2}{r} = U(r)$$

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$$

$$\Psi = \Psi(r,\theta,\varphi)$$



Оператор Лапласа в сферических координатах

$$\Delta = \Delta_r + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}$$

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}$$

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$k^2 = -2mE/\hbar^2$$

$$\beta = 2m\gamma Ze^2/\hbar^2$$

$$\Delta_r\Psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\Psi + \frac{2m\gamma Ze^2}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{r}\cdot\Psi + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}\Psi = 0$$

$$\Delta_r\Psi - k^2\Psi + \frac{\beta}{r}\cdot\Psi + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}\Psi = 0$$

Разделение переменных в Ст УШ:

$$\Delta_r\Psi - k^2\Psi + \frac{\beta}{r}\cdot\Psi + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}\Psi = 0$$

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$$

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)$$

$$\hat{\Lambda}Y(\theta,\varphi) = \lambda Y(\theta,\varphi)$$

$$Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

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

$$\Phi(\varphi) = Ae^{i|m_l|\varphi} + Be^{-i|m_l|\varphi}$$

$$\Phi(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{im_l\varphi}$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$$

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

$$\Theta(\theta) = P_l^{m_l}(\cos\theta)$$

$$\lambda = l(l+1)$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dR(r)}{dr}\right] + \left(\frac{\beta}{r} - k^2 - \frac{\lambda}{r^2}\right)R(r) = 0$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E + \gamma\frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right]R = 0$$

$l - ?$ $\qquad$ $m_l - ?$

2. Квантование момента импульса и проекции момента импульса электрона; пространственное квантование

$l - ?\qquad m_l - ?$

Квантование момента импульса $|\vec{L}|$ **и его проекции** L_z **для электрона**

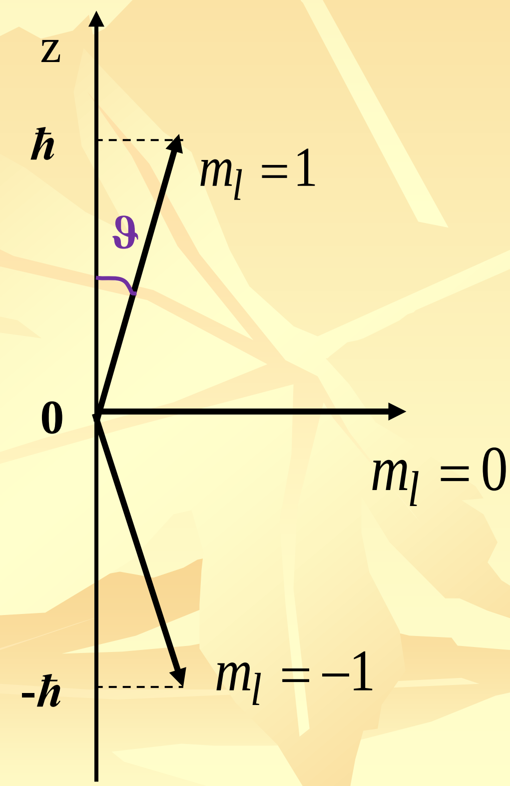
$$\hat{\Lambda}Y(\theta,\varphi) = \lambda Y(\theta,\varphi) \longleftrightarrow \hat{\vec{L}}^2 = -\hbar^2\hat{\Lambda}$$

$$\lambda = l(l+1)$$

$$|\vec{L}|^2 = \hbar^2 l(l+1)$$

$$|\vec{L}| = L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

ПРИМЕР: $l = 1$



$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m_l^2\Phi(\varphi)$$

$$-\hbar^2\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = L_z^2\Phi(\varphi)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

$$\left(\hat{L}_z\right)^2 = -\hbar^2\frac{d^2}{d\varphi^2}$$

$$L_z = m_l\hbar$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$$

При этом L_y и L_x неопределённы

Пространственное квантование

$$\cos\vartheta = \frac{L_z}{|\vec{L}|} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

3. Решение радиального уравнения

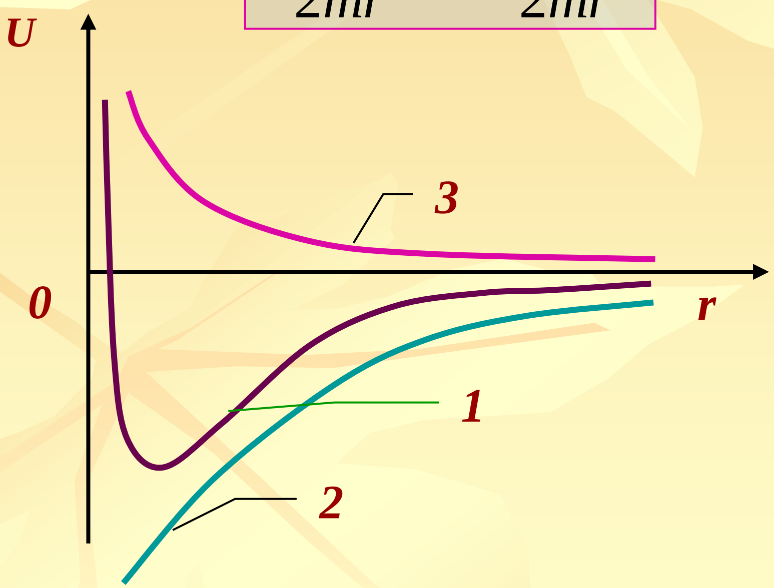
$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+\gamma\frac{Ze^2}{r}-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right]R=0$$

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}=\frac{\left|\vec{L}\right|^2}{2mr^2}$$

$$U_l(r)=-\gamma\frac{Ze^2}{r}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

Эффективная потенциальная энергия электрона

Центробежная составляющая потенциальной энергии обусловлена наличием момента импульса $\vec{L}$



Зависимость эффективной потенциальной энергии (1), её кулоновской (2) и центробежной (3) составляющих от расстояния между электроном и ядром

Решение уравнения ищем в виде

$$R(r)=\frac{1}{r}e^{-\kappa r}\sum_p a_p r^p$$

$$\kappa^2=-2mE/\hbar^2$$

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+\gamma\frac{Ze^2}{r}-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right]R=0$$

$$\kappa^2=-2mE/\hbar^2$$

$$\beta=2m\gamma Ze^2/\hbar^2$$

$$R(r)=\frac{1}{r}e^{-\kappa r}\sum_p a_p r^p$$

$$\sum_p p(p-1)a_p r^{p-2}-2\kappa\sum_p p a_p r^{p-1}+\beta\sum_p a_p r^{p-1}-l(l+1)\sum_p a_p r^{p-2}=0.$$

Определим пределы суммирования ряда

А) Сумма коэффициентов при *минимальной* степени r

$$\eta(\eta-1)-l(l+1)=0$$

$$\eta_1=-l \longrightarrow R(r)\to\infty$$

$$\boxed{\eta_2=l+1}$$

Б) Сумма коэффициентов при r^{n-1}

$$(n+1)na_{n+1}-2\kappa na_n+\beta a_n-l(l+1)a_{n+1}=0$$

$$a_{n+1}=a_n\frac{2\kappa n-\beta}{n(n+1)-l(l+1)}$$

$R(r)$ конечна при

$$a_{n+1}=0$$

$$\kappa_n=\frac{\beta}{2n}$$

$$E_n=-\gamma^2\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

$$R_{nl}(r)=\frac{1}{r}e^{-\kappa_n r}\sum_{p=l+1}^{n}a_p r^p$$

4. Угловое и радиальное распределение электрона в атоме

А) Угловое распределение электрона

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)$$

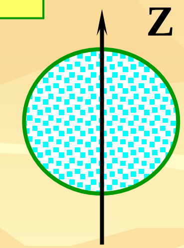
$$w_{nlm_l} = \frac{dW_{nlm_l}}{dV} = |R(r)|^2 |\Theta(\theta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2$$

$$\boxed{w_{lm_l} = \left| Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) \right|^2 = |\Theta(\theta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2}$$

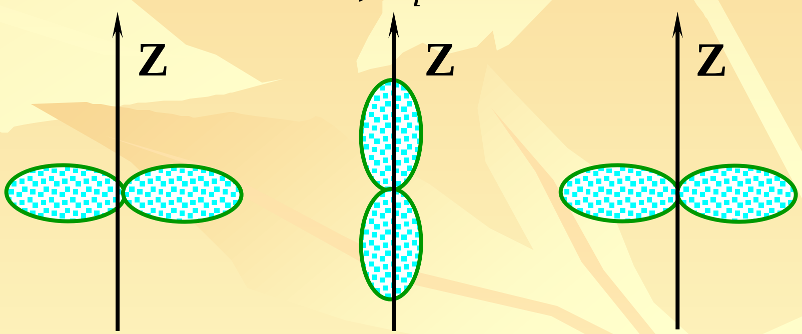
$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l \varphi}$$

$$|\Phi(\varphi)|^2 = \mathrm{const}$$

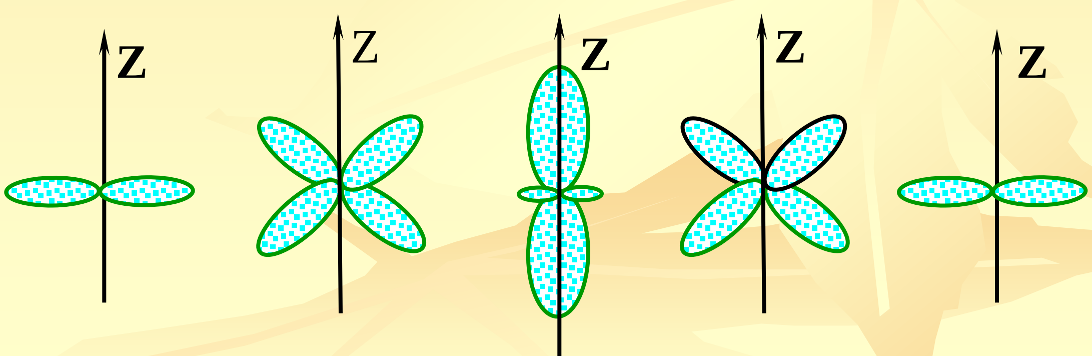
$$\boxed{w_{lm_l} = \left| Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) \right|^2 = C |\Theta(\theta)|^2}$$



$l = 0,\ m_l = 0$



$l = 1$ $\quad m_l = -1 \quad m_l = 0 \quad m_l = 1$



$l = 2$ $\quad m_l = -2 \quad m_l = -1 \quad m_l = 0 \quad m_l = 1 \quad m_l = 2$

Б) Радиальное распределение электрона в атоме

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3	4	…
Обозначение оболочки nl	ns	np	nd	nf	ng	…

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)$$

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r}e^{-\kappa_n r}\sum_{p=l+1}^{n} a_p r^p$$

$$dW_{nl}(r) = R_{nl}^2(r)\cdot d\Omega = R_{nl}^2(r)\cdot 4\pi r^2 dr$$

$$k_n = \frac{\beta}{2n} \xrightarrow{n=1,\, l=0} k_1 = \frac{\beta}{2}$$

$$R_{1s}(r) = \frac{1}{r}e^{-\frac{\beta}{2}r}\cdot a_1 r = a_1\cdot e^{-\frac{\beta}{2}r}$$

$$dW_{1s}(r) = R_{1s}^2(r)\cdot 4\pi r^2 dr = 4\pi a_1 r^2\cdot e^{-\beta r}dr = w_{1s}dr$$

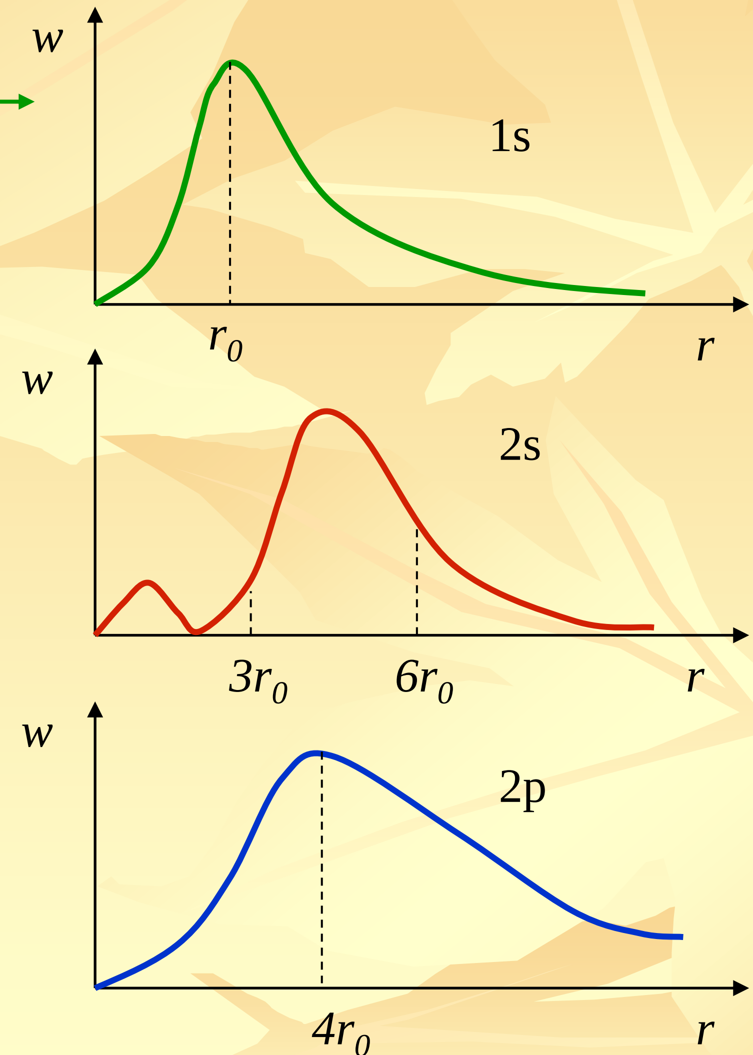
$$\boxed{w_{1s} = 4\pi a_1 r^2\cdot e^{-\beta r}}$$

$w_{nl} = f(r)$ - радиальное распределение электрона в атоме

$$\boxed{w_{1s} = 4\pi a_1 r^2 \cdot e^{-\beta r}}$$

Особенности:

- ❖ площади под всеми кривыми, в соответствии с условием нормировки функции, одинаковы и равны 1;
- ❖ функции состояния и, следовательно, плотности вероятности при малых *r* изменяются как степенные (то есть $w_{nl} \sim (r/r_0)^{2(l+1)}$); при больших – убывают экспоненциально ($w_{nl} \sim \exp[-2r/(nr_0)]$);
- ❖ число узлов ($R_{nl}(r) = 0$) определяется *радиальным квантовым числом* $n_r = n - (l+1)$ Обязательный узел в начале координат не учитывается;
- ❖ расстояния *r*, при которых в состояниях с *наибольшим возможным* $l = n - 1$ функции $w_{nl} = f(r)$ имеют максимум, совпадают с радиусами круговых орбит, вычисляемых в теории Бора.



Радиальное распределение плотности вероятности обнаружения электрона на расстоянии r от ядра

5. Квантовые числа как параметры функции состояния

$$E_n = -\gamma^2 \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{Rch}{n^2} Z^2$$

Энергия зависит только от n

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

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} e^{-\kappa_n r} \sum_{p=l+1}^{n} a_p r^p$$

$$\Theta(\theta) = P_l^{m_l}(\cos\theta)$$

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im_l\varphi}$$

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)$$

квантовые числа:

$n = 1, 2, \ldots$ – *главное,*

$l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ - *орбитальное,*

$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$ -*магнитное*

Уровни энергии E_n **выроождены**

Степень (кратность)вырождения,
или **статистический вес уровня**

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

С учетом спинового движения

$$g = 2n^2$$

Вопросы для самопроверки

Тема 10

1. Запишите Ст УШ для водородоподобной атомной системы в общем случае.
2. В каком виде следует представлять функцию состояния электрона при разделении переменных в Ст УШ? Охарактеризуйте параметры разделения переменных.
3. По каким правилам квантованы орбитальный момент импульса электрона и его проекция? Какие значения принимают соответствующие квантовые числа?
4 . Какое явление обозначают термином «пространственное квантование»?
5. Какую величину называют эффективной потенциальной энергией? Проиллюстрируйте ответ графически.
6. Какие из стандартных условий учитываются при решении Ст УШ для радиальной функции?
7. Что понимают под угловым распределением электрона? Какой вид имеет соответствующая функция? Приведите пример.
8. Что понимают под радиальным распределением электрона? Какой вид имеет соответствующая функция? Приведите пример.
9. Охарактеризуйте квантовые числа, являющиеся параметрами функции состояния электрона.
10. Запишите возможные волновые функции электрона при $n = 3$ и вычислите возможные значения энергии, модуля момента импульса и его проекций.

Сковорода Г.С., *русск. и укр. философ, поэт, педагог:*
«Чем лучшее добро, тем большим трудом окопалось, как рвом»

***Вальтер Скотт:* Время и прилив никогда не ждут**

Жан –Жак Руссо:
«Час работы научит больше, чем день объяснения»

***Наполеон Бонапарт:* Наибольшая из всех безнравственностей – это браться за дело, которое не умеешь делать**

Пусть Ваши студенческие годы увенчаются плодами
***Вашего упорного осознанного труда*!**