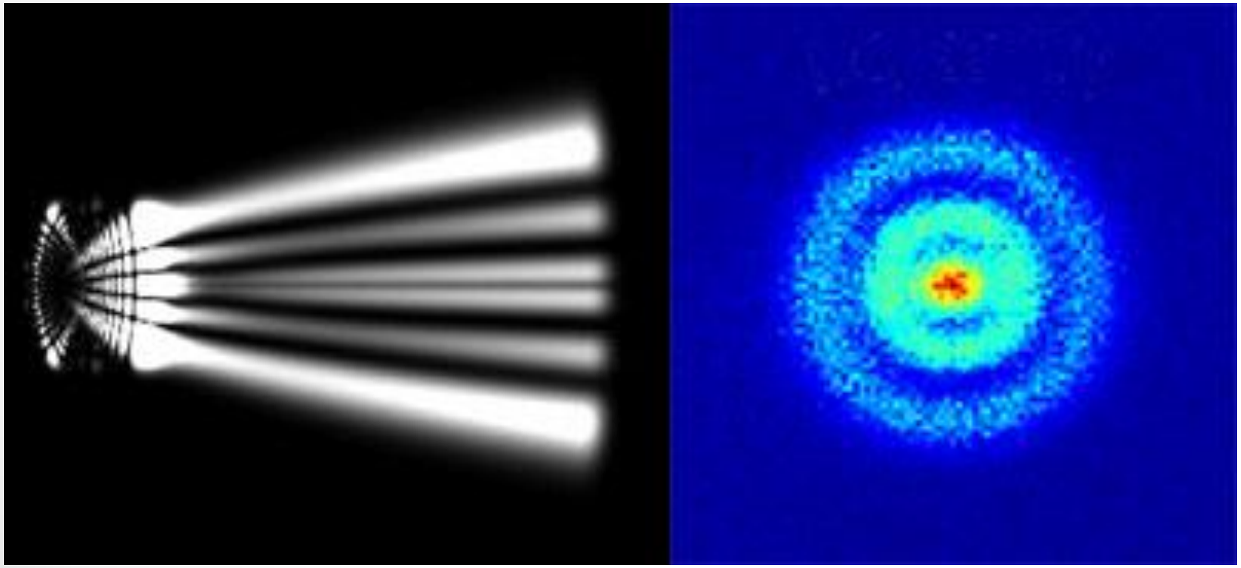
Сегодня: понедельник, 29 апреля 2024 г.

Лекция 19. Физика атомов и молекул



портрет атома водорода

Квантование атома водорода

Будем полагать, что водородоподобный атом содержит один электрон, а ядро имеет заряд $+Ze$, где Z – зарядовое число:
атом водорода $Z=1$,
ионизированный атом гелия $Z = 2$,
дважды ионизированный атом лития $Z = 3$.

Масса ядра значительно превосходит массу электрона, поэтому будем полагать ядро неподвижным. Соотношение размера атома $\sim 10^{-10}$ м и размера ядра $\sim 10^{-14}$ м, позволяет считать ядро точечным зарядом.

Атом водорода

Электрон движется в потенциальном поле положительного ядра

$$U = e\varphi$$

$$\varphi(r) = +\frac{ke^2}{r}, \quad U(r) = -\frac{ke^2}{r}$$

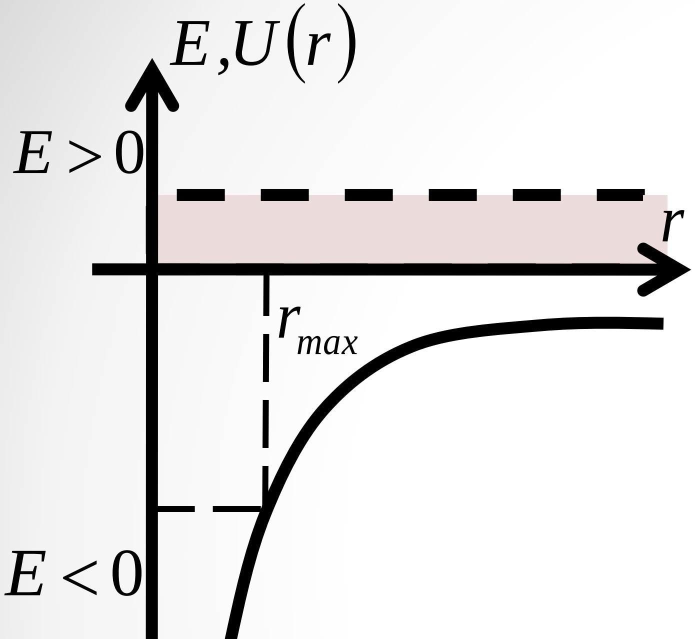
Состояние электрона, как микрочастицы, удовлетворяет уравнению Шрёдингера

Полная механическая энергия

$$E = T + U(r) = \frac{p^2}{2m} - \frac{kZe^2}{r}$$

e **– заряд электрона,**
Ze **– заряд ядра,**
для водорода *Z* = 1,
для водородоподобных атомов *Z* > 1
r – радиус электронной орбиты

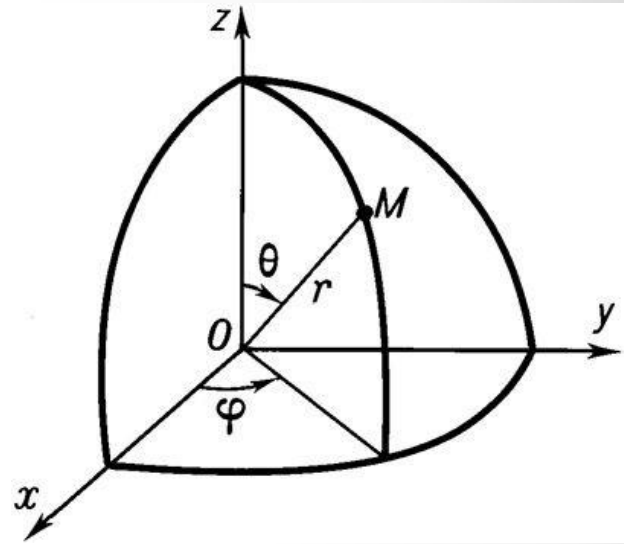
U зависит только от $r \Rightarrow$ уравнение лучше решать в сферической системе координат с центром в ядре.



$$x = r\sin\theta\cos\varphi,$$

$$y = r\sin\theta\sin\varphi,$$

$$z = r\cos\theta$$



$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

в сферических координатах $\psi = \psi(r, \Theta, \varphi)$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right] =$$

$$= -\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi$$

наиболее простое решение – сферически симметричное

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

При *E* < *0* – связанные состояния в кулоновской потенциальной яме

Замена:

$$q = \frac{2mZke^2}{\hbar^2}, \quad \beta^2 = -\frac{2m}{\hbar^2}E$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \left(\frac{q}{r} - \beta^2\right)\psi = 0$$

Решение методом замены, представив волновую функцию в виде

$$\psi(r) = \frac{u(r)}{r} e^{-\beta r}$$

***u*(*r*) - функция, подлежащая определению**

Подставив ψ(*r*) в уравнение, получаем

$$\frac{d^2u}{dr^2} - 2\beta \frac{du}{dr} + \frac{q}{r} u = 0$$

Представим функцию *u*(*r*) в виде степенного ряда по *r* с неизвестными постоянными коэффициентами

$$u(r) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k r^k$$

$$k(k-1)\sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^{k-2} - 2\beta k \sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^{k-1} + q\sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^{k-1} = 0$$

Преобразуем первое слагаемое

$$k(k-1)\sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^{k-2} = \gamma(\gamma-1)a_\gamma r^{\gamma-2} + k(k+1)\sum_{k=\gamma}^{\infty} a_{k+1} r^{k-1}$$

запишем в виде полинома

$$\gamma(\gamma-1)a_\gamma r^{\gamma-2}+\sum_{k=\gamma}^{\infty}\left(k(k+1)a_{k+1}-(2\beta k-q)a_k\right)r^{k-1}=0$$

Полином равен нулю если равны нулю коэффициенты при всех r.

$$\begin{cases}\gamma(\gamma-1)=0\\ k(k+1)a_{k+1}-(2\beta k-q)a_k=0\end{cases}$$

Условие γ= 0 приводит к

$$\psi(r)=\frac{a_0}{r}e^{-\beta r}$$

В начале координат, при *r* = 0, такая функция неограниченная = противоречит физическим ограничениям, накладываемым на волновые функции. Поэтому принимаем γ = 1

Второе уравнение системы дает рекуррентное соотношение для коэффициентов

$$a_{k+1}=\frac{(2\beta k-q)}{k(k+1)}a_k$$

При $k \to \infty$

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \to \frac{2\beta}{(k+1)}$$

Такое же соотношение получается при разложении экспоненты в ряд , т.е. *u(r)* асимптотически ведет себя как $e^{2\beta r}$, а ψ как $e^{\beta r}/r$.

$$e^{2\beta} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\beta)^n}{n!}$$

При $r \to \infty$ $e^{\beta r}/r$ неограниченно возрастает. Надо оборвать ряд, сделав его конечным: если один из членов рекуррентного ряда равен нулю, то и все последующие члены также равны нулю. Потребуем, чтобы при значении $k = n$, $a_{k+1} = 0$.

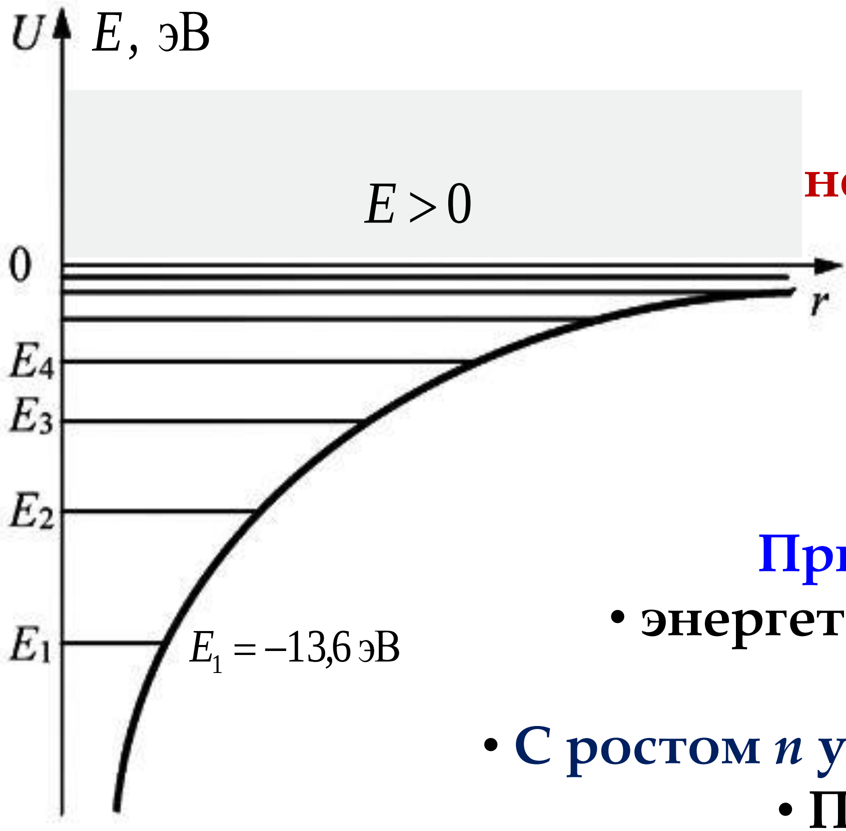
$$a_{k+1} = \frac{(2\beta k - q)}{k(k+1)} a_k$$

$$2\beta n - q = 0$$

$$q = 2\beta n = \frac{2mZe^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}, \quad \beta^2 = -\frac{2m}{\hbar^2}E$$

$$E_R = -\frac{Z^2}{n^2}\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}$$

n **= главное квантовое число. Состояние с *n* =1 называется основным, остальные – возбужденными**



Если энергия электрона E > 0 , то она не квантуется. В этом случае электрон и ядро образуют неустойчивую структуру, существуют независимо друг от друга = свободное состояние электрона

При E < 0 энергия электрона квантуется:

- **энергетический спектр = дискретный набор уровней.**
- **С ростом *n* уровни сгущаются.**
- **При n→∞ соответствует энергия $E_\infty = 0$, отделяющая дискретный спектр от непрерывного**

Основное состояние электрона в H_2

Волновая функция в основном состоянии H_2 : *n* =1, *Z* =1

$$\psi_n(r) = a_n e^{-\beta r}$$

$$\psi_1(r) = a_1 e^{-\beta r}$$

Подставив E_1 в β, получим 1-ый боровский радиус

$$\boxed{b = \frac{1}{\beta} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}}$$

Вероятность нахождения электрона в бесконечно малом *dV* шарового слоя = объеме между двумя сферами *r* и *r* + *dr*

$$dW = \left|\psi(r)\right|^2 dV = \left|\psi(r)\right|^2 4\pi r^2 dr = \rho(r)\,dr$$

радиальная плотность вероятности

$$\rho_1(r) = a_1^2 4\pi r^2 \exp\left(-\frac{2r}{b}\right)$$

***a_1* определим из условия нормировки.**

$$1 = \int_0^{\infty} dW = a_1^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \exp\left(-\frac{2r}{b}\right) dr \qquad a_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi b^3}}$$

Радиальная плотность вероятности в основном состоянии

$$\rho_1(r) = \frac{4}{b^3} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{b}\right)$$

С увеличением расстояния от ядра функция монотонно возрастает от 0 до максимального значения. Дальнейшее увеличение *r* приводит к быстрому уменьшению функции. Из условия на экстремум $d\rho_1/dr = 0$ следует, что максимального значения радиальная плотность вероятности достигает при $r = b$.

С наибольшей вероятностью электрон атома водорода в 1s состоянии «посещает» сферический слой с R = $0{,}53 \cdot 10^{-8}$ см – боровская орбита электрона в невозбужденном атоме водорода

Остальные слои вокруг ядра электрон посещает реже