САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Лекции по кристаллохимии

Строение атома

к.х.н., доц. Д.А. Королев

Элементы квантовой механики

- Микромир и принцип Гейзенберга

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar$$

Состояние каждой частицы микромира описывается функцией координат (xyz) и времени (τ) и в общем случае определяется некой комплексной величиной

$$\Psi(\vec{r}, \tau)$$

, которая называется волновой функцией (ВФ).

$$\left|\Psi(\vec{r}_0, \tau_0)\right|^2 = \Psi^* \Psi$$

пропорциональна вероятности нахождения частицы в точке $\vec{r}_0$ в момент времени τ_0

Элементы квантовой механики

При дальнейшем рассмотрении будем принимать все ВФ *нормированными*, т.е. такими, для которых справедливо

$$\int \Psi^* \Psi dr = 1$$

или, в обозначениях «бра и кэт», - $\left\langle \Psi^* \middle| \Psi \right\rangle = 1$

и *независящими от временнóй составляющей*, т.е. мы не будем рассматривать состояния системы, связанные, например, с процессами излучения, рассеяния и т.п.

F – некая физическая величина, характеризующая систему

φ_n - собственные функции F

F_n – собственные значения F

$$\longrightarrow \quad \hat{F}\varphi_n = F_n \varphi_n$$

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

Уравнение Шредингера для стационарного состояния: $\hat{H}\Psi = E\Psi$

Энергия электрона в атоме водорода

$$E = E_k + V(r) = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r}$$

где p – импульс, m_e – масса электрона, Z – заряд ядра, e – заряд электрона, r – расстояние между электроном и ядром атома.

Заменяя импульс его оператором в уравнении Шредингера, получим для частицы массой m волновое уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

где $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$ - оператор Лапласа (лапласиан) в декартовой системе координат.

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

При дальнейших выкладках удобно выбрать для описания сферическую систему координат ($0 \le r < \infty$; $0 \le \theta \le \pi$; $0 \le \varphi \le 2\pi$):

$$x = r\sin\theta\cos\varphi;$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi;$$
$$z = r\cos\theta;$$
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Оператор Лапласа в сферической системе координат :

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\right)\right]+V(r)\Psi=E\Psi$$

где $\mu=\dfrac{m_e m_p}{m_e+m_p}$ - приведенная масса системы (m_p – масса протона),

$V(r)=-\dfrac{Ze^2}{r}$ - потенциальная энергия системы.

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

Далее – разделение переменных

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

В итоге, после разделения переменных, имеем три уравнения:

1). *Φ*-уравнение $$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0$$

2). *Θ*-уравнение $$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{m^2\Theta}{\sin^2\theta} + l(l+1)\Theta = 0$$

3). *R*-уравнение (радиальное уравнение)

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{\partial r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}R + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\bigl(E - V(r)\bigr)R = 0$$

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

Решения самого простого *Ф*-уравнения даются в форме:

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}$$

, где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$.

Решения Θ-уравнения :

$$\Theta_{lm} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ - присоединенные (обобщенные) полиномы Лежандра.

В общем виде присоединенные полиномы Лежандра степени l и порядка m вычисляются по формуле:

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l\, l!}(1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l$$

В нашем случае мы будем пользовать полиномы Лежандра, в которых аргументом является $\cos\theta$, поэтому полезно привести таблицу 1.

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

l	m	$P_l^{\lvert m\rvert}(\cos\theta)$	Полином
0	0	$P_0^0(\cos\theta)$	1
1	0	$P_1^0(\cos\theta)$	$\cos\theta$
	1	$P_1^1(\cos\theta)$	$-\sin\theta$
2	0	$P_2^0(\cos\theta)$	$\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$
	1	$P_2^1(\cos\theta)$	$-3\sin\theta\cos\theta$
	2	$P_2^2(\cos\theta)$	$3\sin^2\theta$
3	0	$P_3^0(\cos\theta)$	$\frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
	1	$P_3^1(\cos\theta)$	$-3/2(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta$
	2	$P_3^2(\cos\theta)$	$15\cos\theta\sin^2\theta$
	3	$P_3^3(\cos\theta)$	$-15\sin^3\theta$

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

Решения *Φ*- и *Θ*-уравнения могут быть объединены, в обоих этих уравнениях фигурирует одна и та же переменная – m, которую позже мы назовем *магнитным квантовым числом*, а уравнение

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

может быть переписано в виде:

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

где $R_{nl}(r)$ - радиальная, а $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ - угловая часть волновой функции.

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \alpha\sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}}e^{im\varphi}P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

где $\alpha = (-1)^m$ для $m \geq 0$ и $\alpha = 1$ для $m \leq 0$.

Угловая часть ВФ определяет ориентацию в пространстве области, где вероятность обнаружить электрон наибольшая.

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

Решение радиального уравнения

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{\partial r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}R+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E-V(r)\right)R=0$$

$$R_{nl}=\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}}r^l e^{-\frac{Zr}{na_0}}L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

где функция $L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$ - присоединенные (обобщенные) полиномы Лаггера.

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

В общем виде присоединенные полиномы Лаггера степени p и порядка q вычисляются по формуле:

$$L_p^q(x) = \frac{e^x x^{-q}}{p!} \frac{d^p}{dx^p}(e^{-x} x^{p+q})$$

n	***l***	$L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$	**Полином**
1	0	$L_0^1(x)$	1
2	0	$L_1^1(x)$	$2 - x$
	1	$L_0^3(x)$	1
3	0	$L_2^1(x)$	$\frac{1}{2}(6 - 6x + x^2)$
	1	$L_1^3(x)$	$4 - x$
	2	$L_0^5(x)$	1
4	0	$L_3^1(x)$	$1/6\,(24 - 36x + 12x^2 - x^3)$
	1	$L_2^3(x)$	$\frac{1}{2}(20 - 10x + x^2)$
	2	$L_1^5(x)$	$6 - x$
	3	$L_0^7(x)$	1

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

Область пространства, где вероятность обнаружить электрон наибольшая и которая однозначно определяется набором чисел n, l и m называется атомной орбиталью (АО).

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=\alpha\sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}}e^{im\varphi}P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

Получаем значения сферических гармоник для *s*- и *p*-электронов:

$$Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{11}=-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{i\varphi}\sin\theta$$

Мнимые значения!

$$Y_{1-1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{-i\varphi}\sin\theta$$

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

$$p_x \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta(e^{-i\varphi} + e^{i\varphi}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi$$

$$p_y \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta(e^{-i\varphi} - e^{i\varphi}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi$$

Аналогично можно сопоставить значения сферических гармоник и их линейные комбинации для *d*-орбиталей:

$$d_{z^2} \equiv Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$d_{xz} \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{21} - Y_{2-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\cos\theta\sin\theta\cos\varphi$$

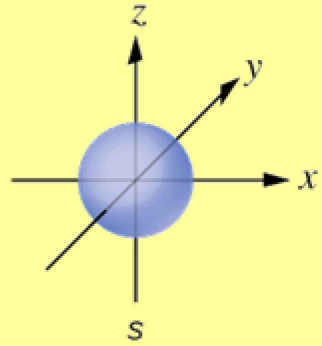
$$d_{yz} \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{21} + Y_{2-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\cos\theta\sin\theta\sin\varphi$$

$$d_{x^2-y^2} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos 2\varphi$$

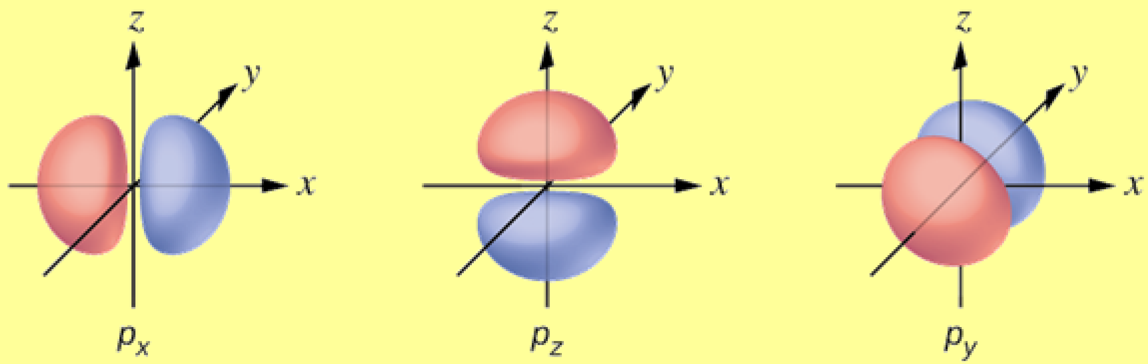
$$d_{xy} \equiv -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin 2\varphi$$

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

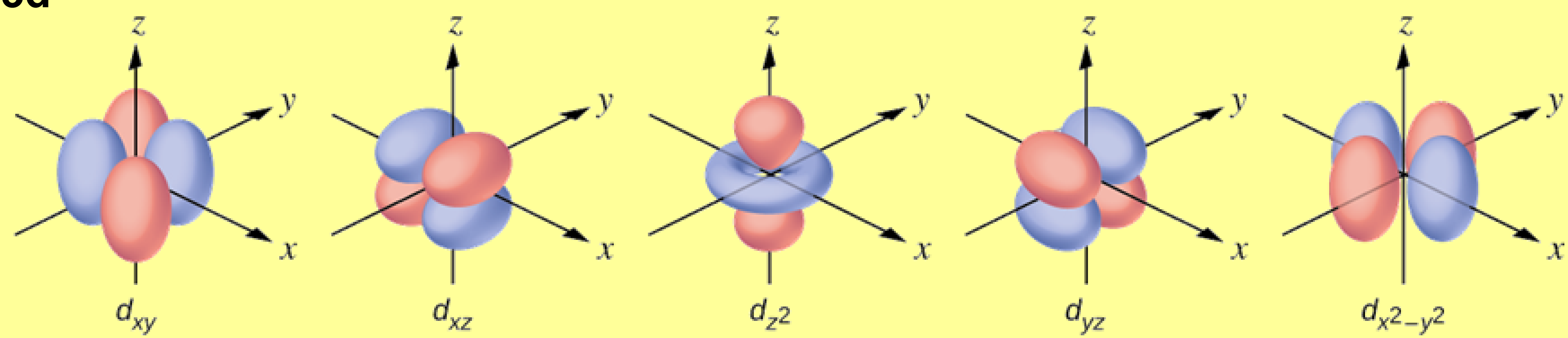
1s



2p

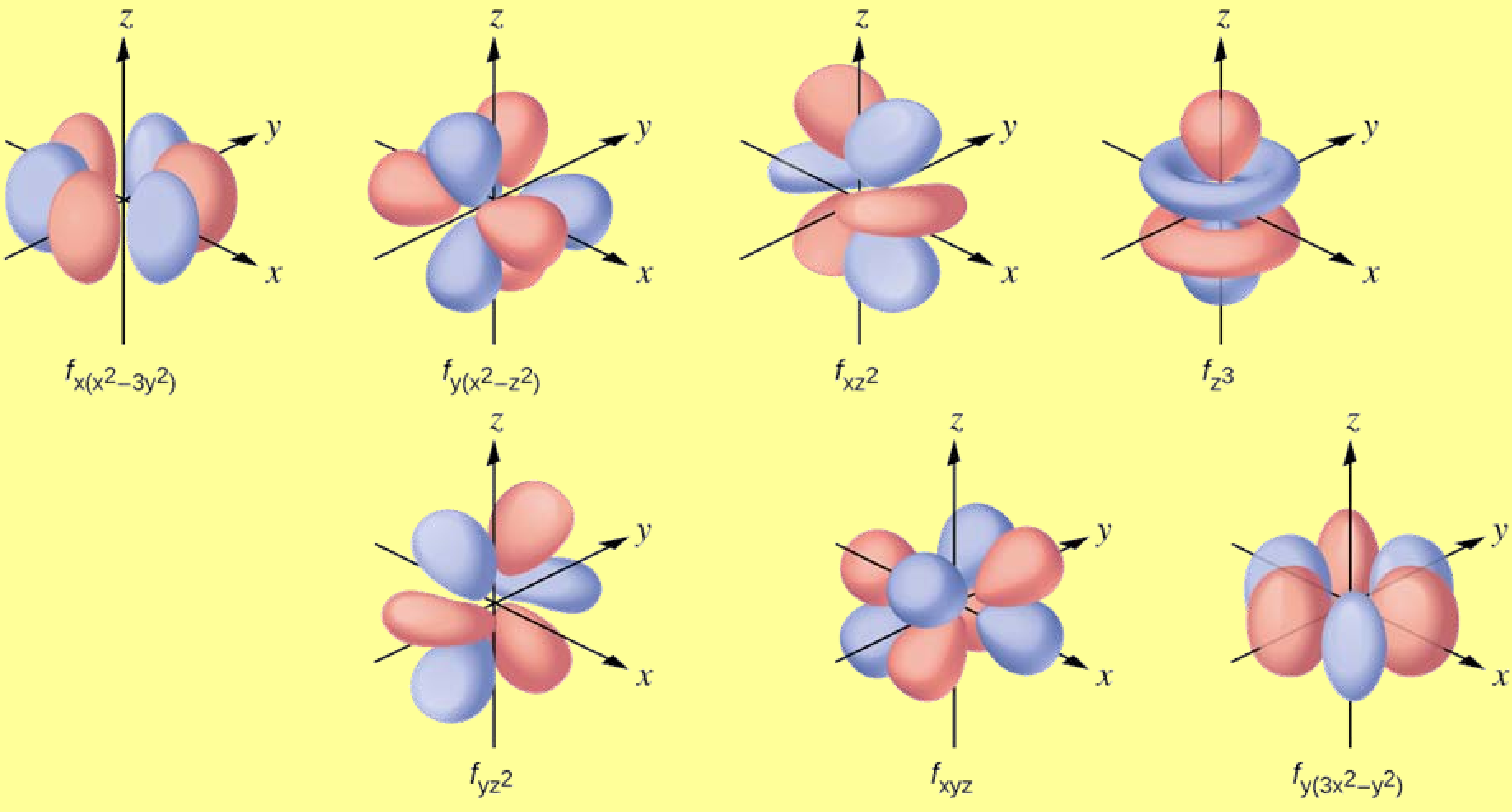


3d



Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

4f-орбитали



Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

Радиальные части волновой функции

$$R_{nl} = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

$$R_{10} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$R_{30} = \frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(6-4\frac{Zr}{a_0}+\left(\frac{2Zr}{3a_0}\right)^2\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$R_{31} = \frac{1}{27}\sqrt{\frac{2}{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(4-\frac{2Zr}{3a_0}\right)re^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} re^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$R_{32} = \frac{2}{81}\sqrt{\frac{2}{15}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

Уравнение Шредингера и его решение для атома водорода

$$R_{40} = \frac{1}{96}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(24 - 18\frac{Zr}{a_0} + 12\left(\frac{Zr}{2a_0}\right)^2 - \left(\frac{Zr}{2a_0}\right)^3\right)e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$$

$$R_{41} = \frac{1}{64\sqrt{15}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(20 - 5\frac{Zr}{a_0} + \left(\frac{Zr}{2a_0}\right)^2\right)re^{-\frac{Zr}{4a_0}}$$

$$R_{42} = \frac{1}{384\sqrt{5}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}}\left(6 - \frac{Zr}{2a_0}\right)r^2 e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$$

$$R_{43} = \frac{1}{384\sqrt{35}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} r^3 e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$$

Строение атомных орбиталей

Функции радиального распределения

Волновая функция электрона в атоме не имеет физического смысла, но имеют смысл функции

$$\Psi^2_{nlm}(r,\theta,\varphi) \quad \text{и} \quad 4\pi r^2 \Psi^2_{nlm}(r,\theta,\varphi)$$

. Поскольку сферические гармоники от r не зависят, можно ограничиться рассмотрением функций

$$R^2_{nl}(r) \quad \text{и} \quad 4\pi r^2 R^2_{nl}(r)$$

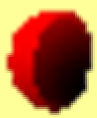
, которые показывают вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра и в шаровом слое толщиной $r + dr$ на расстоянии r от ядра соответственно.

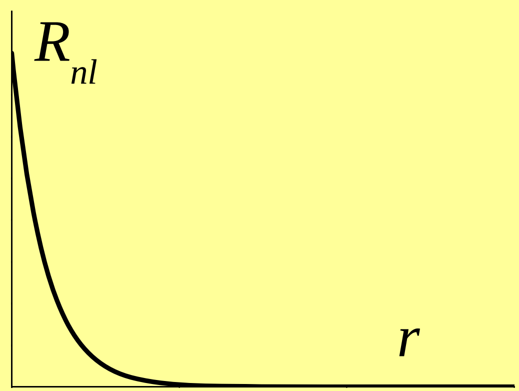
Строение атомных орбиталей

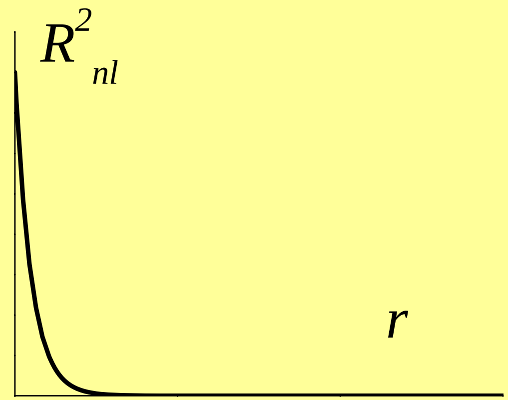
Функции радиального распределения s-электронов

Узловой поверхностью орбитали называется геометрическое местоточек, для которых Ψ = 0. Так как Ψ = 0, то и Ψ² = 0. Таким образом, на узловой поверхности плотность электронного облака равна нулю. В число узловых поверхностей включается также поверхность, лежащая на бесконечном удалении от ядра.

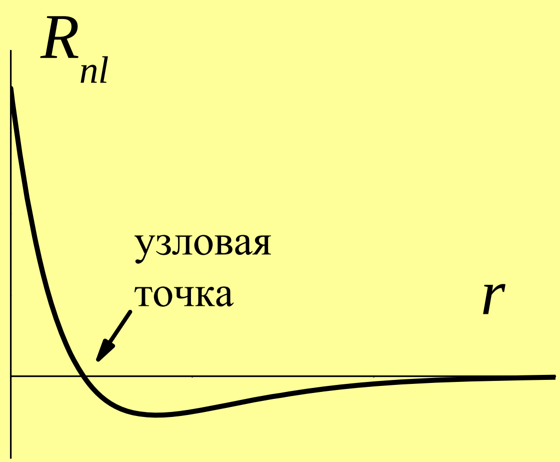
1*s*

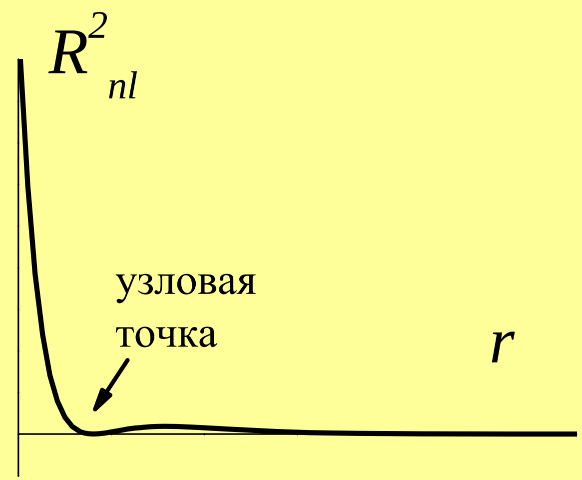






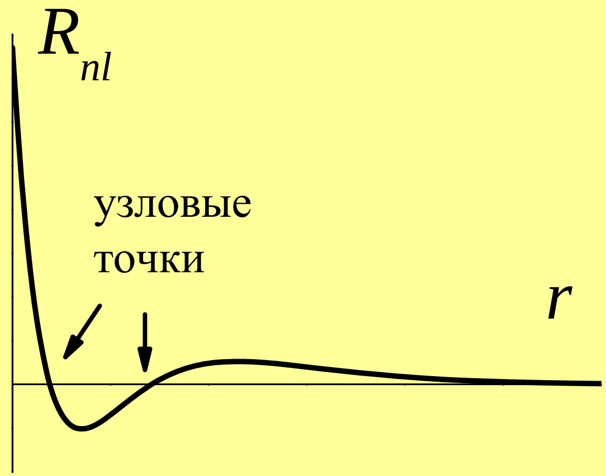
2*s*

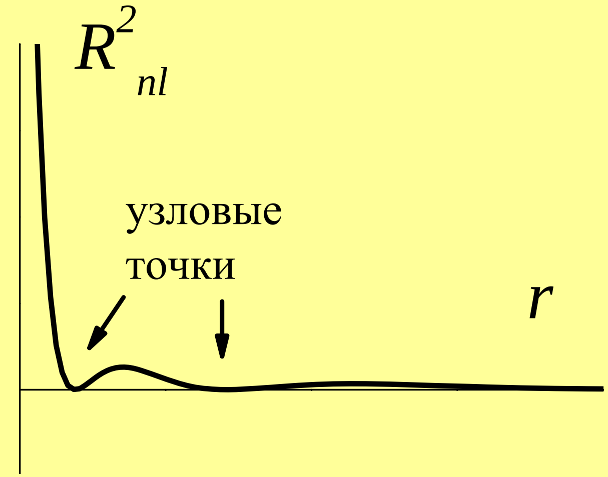




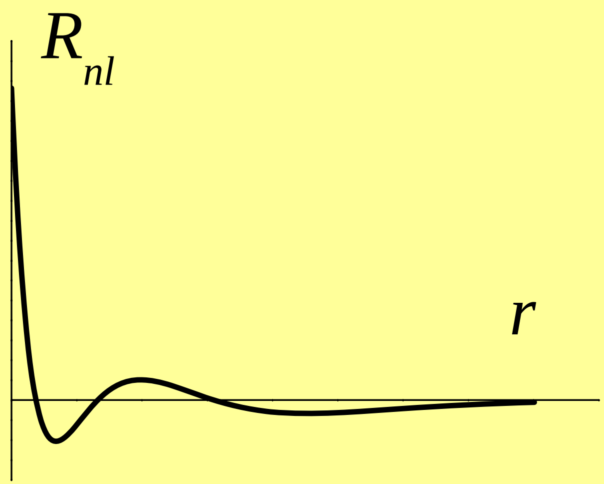
Строение атомных орбиталей

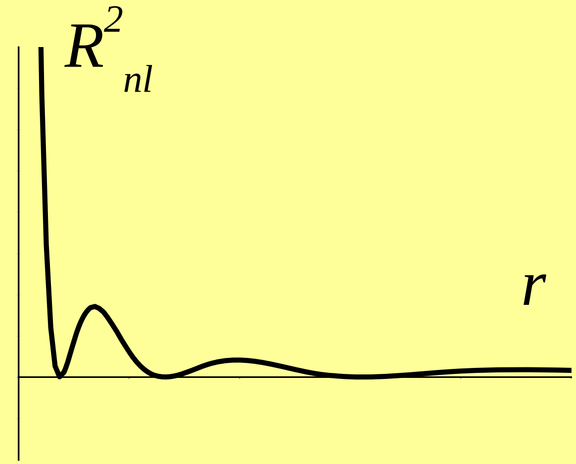
3*s*





4*s*





Строение атомных орбиталей

Функции радиального распределения р-электронов