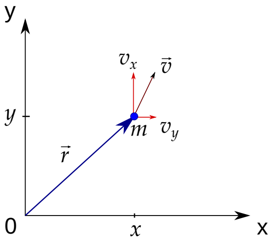
Квантовохимическое описание атомов и молекул (1)

Иван Федянин

ВХК РАН

October 21, 2024

Классическая физика

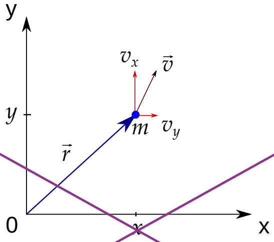


Скорость: $v_x = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$; $v_y = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}$

Импульс: $p_x = mv_x$; $p_y = mv_y$

Сила: $F_x = m\,\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}t}$; $F_y = m\,\frac{\mathrm{d}v_y}{\mathrm{d}t}$

Квантовая физика

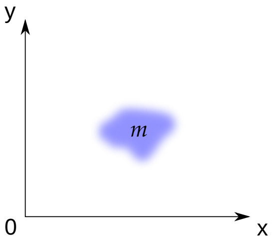


Скорость: $v_x = \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$; $v_y = \dfrac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}$

Импульс: $p_x = mv_x$; $p_y = mv_y$

Сила: $F_x = m\,\dfrac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}t}$; $F_y = m\,\dfrac{\mathrm{d}v_y}{\mathrm{d}t}$

Квантовая физика



Волновая функция: $\Psi(\mathbf{r}, t)$ — комплексная функция от координат и времени

Квадрат волновой функции $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \, \mathrm{d}\mathbf{r}$ — определяет вероятность найти частицу в объёме $\mathrm{d}\mathbf{r}$

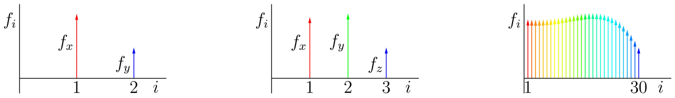
$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \, \mathrm{d}\mathbf{r} = 1$$

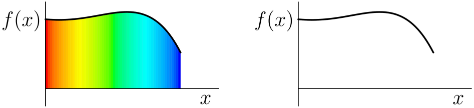
Положение точно не определено

Импульс точно не определён

Функции и векторы

$$\Psi(\mathbf{r},t) \equiv |\Psi(\mathbf{r},t)\rangle$$





Если $\{\varphi_i(x)\}$ — полный набор (базисных) функций ($\int \varphi_i(x)\varphi_j(x)\,\mathrm{d}x = \delta_{ij}$), то

$$f(x) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \varphi_i(x)$$

Тогда к качестве векторного представления $f(x)$ можно выбрать $\{a_1, a_2, \ldots\}$

Волновые функции Векторы и функции: бра|кет обозначение

$\langle bra|\, c\, |ket\rangle$

Вектор-строка:

$$\langle\psi| = \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* & \dots \end{pmatrix}$$

Вектор-столбец:

$$|\chi\rangle = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \dots \end{pmatrix}$$

Скалярное произведение:

$$\langle\chi|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i^* \chi_i$$

Норма (длина) вектора (в квадрате):

$$\langle\chi|\chi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \chi_i^* \chi_i$$

Волновые функции и векторы: бра|кет обозначение

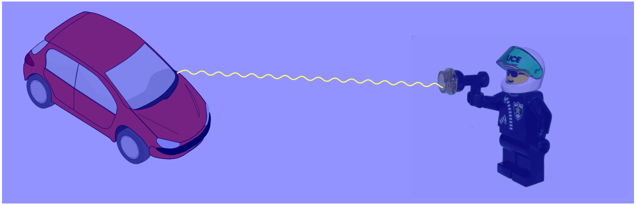
$$|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r})$$

$$\langle\psi|\chi\rangle = \int \psi(\mathbf{r})^* \chi(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r}$$

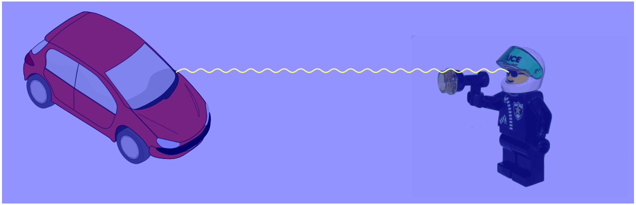
$$\langle\chi|\chi\rangle = \int \chi(\mathbf{r})^* \chi(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} \geqslant 0$$

Классическое измерение

1

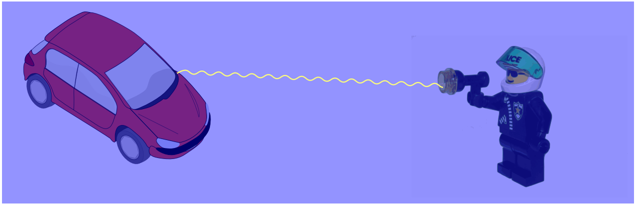


2

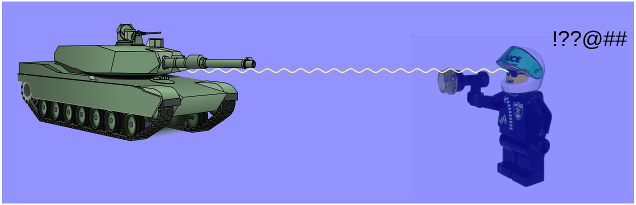


Квантовое измерение

1



2



Любая аналогия в квантовой механике это только аналогия и скорее всего не верна!

Измеряемые величины, операторы и функции состояния

Каждой измеримой физической величине ставится в соответствие эрмитов (самосопряжённый) оператор:

$$A = (A^*)^\intercal$$

В случае матрицы с действительными значениями эрмитовой будет матрица, для которой $A = A^\intercal$, т. е. симметричная матрица.

При действии этого оператора на функцию вообще говоря, получается другая функция:

$$\hat{A}\,|\psi\rangle = |\varphi\rangle$$

Но для некторых функций действие оператора сводится к домножению вектора на число:

$$\hat{A}\,|\psi_n\rangle = A_n\,|\psi_n\rangle$$

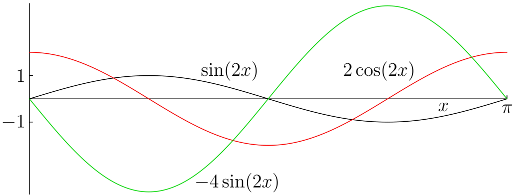
В результате измерения величины A могут быть получены только значения A_n. Они всегда действительные (из свойства эрмитовых операторов).

A_n — собственные значения оператора

ψ_n — собственные функции оператора

$$\langle\psi|\hat{A}\varphi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\varphi\rangle$$

Собственные функции операторов

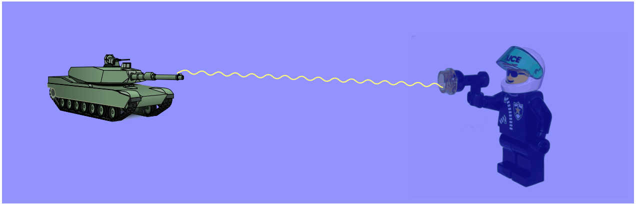


Функция $f(x) = \sin(2x)$

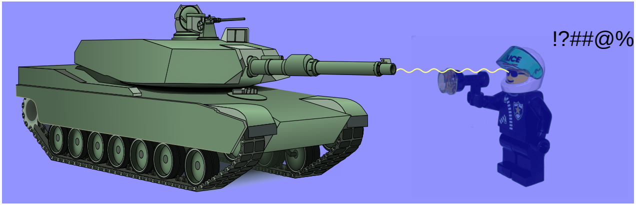
- для оператора $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ *не является* собственной функцией: $\frac{\mathrm{d}\,\sin(2x)}{\mathrm{d}x} = 2\cos(2x)$
- для оператора $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$ **является** собственной функцией: $\frac{\mathrm{d}^2\,\sin(2x)}{\mathrm{d}x^2} = -4\sin(2x)$ (собственное значение -4)

Квантовое измерение ?

1



2



Любая аналогия в квантовой механике это только аналогия и скорее всего не верна!

Произвольная функция состояния

Набор собственных функций $\{|\psi_i\rangle\}$ оператора $\hat{A}$ образуют базис для произвольной функции $|\Psi\rangle$:

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |\psi_i\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle + \dots$$

причём

$$\sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 = |c_1|^2 + |c_2|^2 + \dots = 1$$

Мистика квантовой химии, что при (единичном) измерении величины A будут получатся значения только из набора A_n с вероятностями $|c_n|^2$.

При многократном измерении, среднее значение величины будет:

$$\boxed{\langle A\rangle = \frac{\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}} \qquad (1)$$

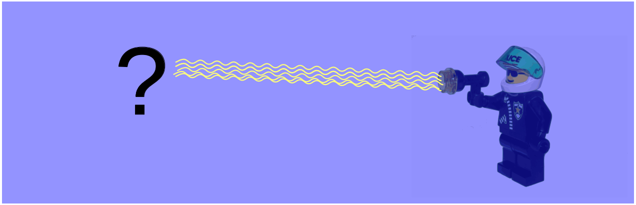
Несчастье кота Шрёдингера в том что $\hat{C}$ — оператор жизнеспособности кота имеет две собственные функции $|A\rangle$ — кот жив, и $|D\rangle$ — кот мёртв. Кот, который гуляет по двору, находится в состоянии $|A\rangle$. Но кот в закрытой коробке находится в состоянии:

$$|C\rangle = 0.8\,|A\rangle + 0.6\,|B\rangle$$

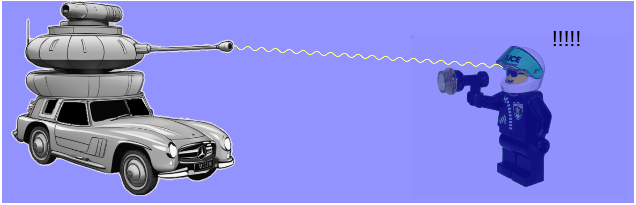
И при «измерении» с вероятностью 0.36 кот мёртв. Узнаем мы это только открыв крышку!

Квантовое измерение ?

1



2



Любая аналогия в квантовой механике это только аналогия и скорее всего *не верна*!

Примеры операторов

Оператор координаты:

$$\boxed{\hat{x} = x} \tag{2}$$

Оператор импульса:

$$\boxed{\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}} \tag{3}$$

Оператор кинетической энергии:

$$\boxed{\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m}} \tag{4}$$

$$\left[\mathcal{T} = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mz_x^2}{2} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}\right]$$

Одновременное изменение величин

А часто ли встречаются такие состояния

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |\psi_i\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle + \ldots$$

не соответствующие какому-либо собственному значению?

Да! И причина: не все величины можно измерить одновременно (однозначно): принцип неопределённости.

$$\Delta x \Delta p \geqslant \frac{\hbar}{2}$$

Измеримы ли совместно функции, определяется коммутатором:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \qquad \begin{cases} = 0, & \text{измеримы} \\ \neq 0, & \textit{не}\text{измеримы} \end{cases}$$

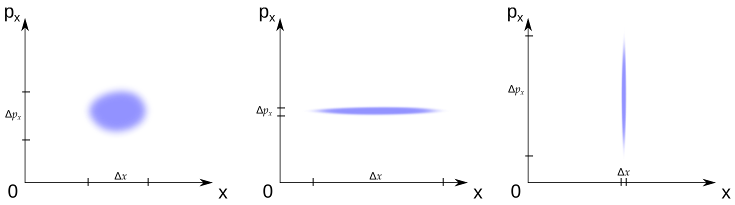
Координата и импульс

Проверяем:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\,|\psi\rangle = \hat{x}\,|\hat{p}_x\psi\rangle - \hat{p}_x\,|\hat{x}\psi\rangle =$$

$$= x\frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial\psi(x)}{\partial x} - \frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial x\psi(x)}{\partial x} = \frac{\hbar}{i}\left(x\,\frac{\partial\psi(x)}{\partial x} - x\,\frac{\partial\psi(x)}{\partial x} - \psi(x)\right) = i\hbar\,|\psi\rangle \Rightarrow$$

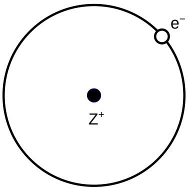
$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$



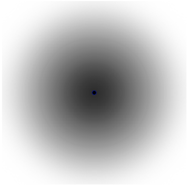
Но легко показать, что

$$\left[\hat{x}, \hat{p}_y\right] = [\hat{y}, \hat{p}_x] = 0, \text{и т. д.}$$

Одноэлектронный атом



Модель Бора



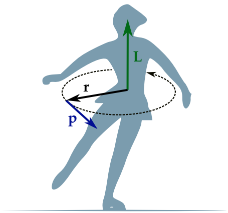
Реальный атом

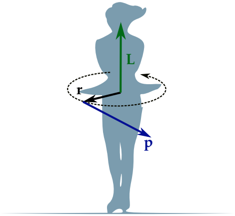
Классический момент импульса

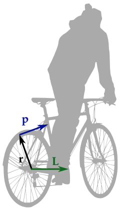
В классической механике момент количества движения (момент импульса, угловой момент):

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ r_x & r_y & r_z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} r_y p_z - p_y r_z \\ r_x p_z - p_x r_z \\ r_x p_y - p_x r_y \end{pmatrix}$$

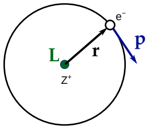
Векторная величина $\mathbf{L} \perp \mathbf{r}$ и $\mathbf{p}$; как и $\mathbf{p}$ сохраняется в замкнутой системе.







Квантовый момент импульса в атоме



Момент импульса в боровском атоме?

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \hat{r}_y\hat{p}_z - \hat{p}_y\hat{r}_z = -i\hbar\left(\hat{r}_y\frac{\partial}{\partial z} - \hat{r}_z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\ \hat{L}_y &= \hat{r}_x\hat{p}_z - \hat{p}_x\hat{r}_z = -i\hbar\left(\hat{r}_x\frac{\partial}{\partial z} - \hat{r}_z\frac{\partial}{\partial x}\right) \\ \hat{L}_z &= \hat{r}_x\hat{p}_y - \hat{p}_x\hat{r}_y = -i\hbar\left(\hat{r}_x\frac{\partial}{\partial y} - \hat{r}_y\frac{\partial}{\partial x}\right) \end{aligned} \tag{5}$$

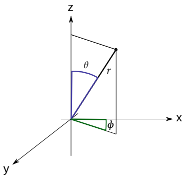
Но получается, что...

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = i\hbar\hat{L}_z \qquad \left[\hat{L}_y, \hat{L}_z\right] = i\hbar\hat{L}_x \qquad \left[\hat{L}_x, \hat{L}_z\right] = i\hbar\hat{L}_y$$

Для «вектора» L нельзя измерить даже две компоненты координаты одновременно!

С соотношением неопределённости $\Delta_{L_x}\Delta_{L_y} \geqslant \frac{\hbar}{2}\langle L_z\rangle$

Находить собственные функции и собственные значения удобно в сферических координатах



$$z = r\cos\theta$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi$$
$$x = r\sin\theta\cos\phi$$

$$\boxed{\hat{L}_z \equiv -i\hbar\,\frac{\partial}{\partial\phi}} \tag{6}$$

Сравните:

$$\hat{p}_x = -i\hbar\,\frac{\partial}{\partial x} \tag{3}$$

Собственные функции и собственные значения оператора $\hat{L}_z$

Решением

$$\hat{L}_z \left| L_z \right\rangle = L_z \left| L_z \right\rangle$$

являются функции вида

$$\boxed{\left| L_z \right\rangle = C(r, \theta) e^{im\phi}} \tag{7}$$

$m = \{\ldots, -1, 0, 1, \ldots\}$: при провороте на 2π функция не должна меняться, а это возможно если $e^0 = e^{im2\pi}$ только при целом m.

[Формула Эйлера $e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$]

Собственные значения:

$$\boxed{L_z = m_\ell \hbar, \text{ где } m_\ell \text{ - целое число}} \tag{8}$$

Собственные функции оператора $\hat{L^2}$

Норма (длина) вектора? Ну или квадрат?

Для $\hat{L}^2$ нужно решить уравнение вида

$$\hat{L}^2 \left|L^2\right\rangle = L^2 \left|L^2\right\rangle$$

Формульное выражение существенно сложнее:

$$\hat{L}^2 = \hat{L} \cdot \hat{L} \equiv -\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

Намного сложнее, чем для $\hat{L}_z$, но оператор включает уже два угла. Решение в общем виде громоздко, и в общем случае неуникально.

Полагают, чтобы $\left|L^2\right\rangle$ были также собственными функциями и для $\hat{L}_z$.

Можно? Да, $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$.

Собственные функции оператора $\hat{L}^2$

$$\hat{L}^2 \left|L^2\right\rangle = L^2 \left|L^2\right\rangle$$

Если выбирать решения в виде собственных функций $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$, то решение однозначно:

$$\boxed{Y_\ell^m(\theta,\varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}\,P_{\ell m}(\cos\theta)\,e^{im\phi}} \qquad (9)$$

Функции зависят от двух числел ℓ и m.

Несколько примеров:

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

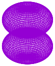
$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos(\theta) \qquad Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin(\theta)e^{i\phi} \qquad Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin(\theta)e^{-i\phi}$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2(\theta) - 1) \qquad Y_2^1 = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin(\theta)\cos(\theta)e^{i\phi}$$

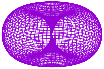
Собственные функции оператора $\hat{L}^2$

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \Rightarrow s$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \Rightarrow p_z$$

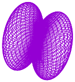


$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{i\phi} \qquad Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{-i\phi}$$



$$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta)(\cos(\phi) + i\sin(\phi)) \qquad \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta)(\cos(\phi) - i\sin(\phi))$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(-Y_1^1 + Y_1^{-1}\right) \Rightarrow p_x$$



Собственные значения оператора $\hat{L^2}$

$$\hat{L}^2\,|L^2\rangle = L^2\,|L^2\rangle$$

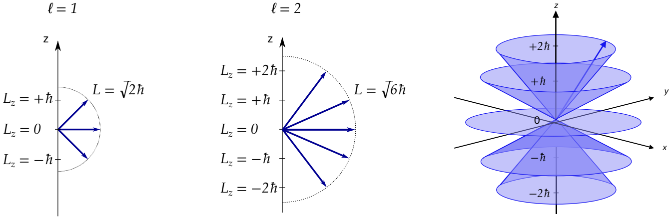
$$\boxed{L^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2} \qquad (10)$$

где $\ell = 0, 1, \ldots$: целое; $\ell \geqslant 0$, т. к связана с нормой вектора!

Вспомним, что $L_z = m_\ell \hbar$, а длина вектора $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

Поэтому $\ell(\ell+1)\hbar^2 \geqslant m_\ell^2\hbar^2$, и для ℓ:

$$\ell \geqslant |m|, \ell \geqslant 0$$



У электрона (и других частиц) есть внутренний момент импульса: спин.
С точки зрения физики это тот же самый момент импульса, т. е. справедливы выражения:

$$\hat{S}^2 \left|S^2\right\rangle = S^2 \left|S^2\right\rangle$$
$$\hat{S}_z \left|S_z\right\rangle = S_z \left|S_z\right\rangle$$

Только функции $\left|S^2\right\rangle$ и $\left|S_z\right\rangle$ формальные. Но решения те же:

$$\boxed{\begin{aligned} S^2 &= s(s+1)\hbar^2 \\ S_z &= m_s\hbar \end{aligned}} \qquad (11)$$

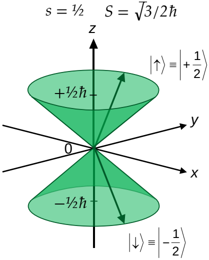
$s = 1/2 \cdot k; \quad k = \{0, 1, 2, \dots\}$ и постоянна для частицы.

Для электрона и других фермионов (протона, нейтрона, кварков)

$$\boxed{s = 1/2}$$

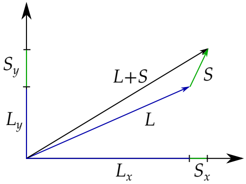
Т.к. $s \geqslant |m_s|$, то для электрона $m_s = \pm 1/2$

а для фотонов $s = 1$ и $m_s = -1, 0, 1$,



Поскольку «обычный» момент импульса и спин один и тот же физический феномен

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$



Оператор полного момента импульса записывается как

$$\boxed{\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}} \qquad (12)$$

L и S не настоящие векторы!

$$\boxed{\begin{array}{cc} J^2 = j(j+1)\hbar^2 & |\ell - s| \leqslant j \leqslant \ell + s \\ J_z = m_j\hbar & m_j = m_\ell + m_s \end{array}} \qquad (13)$$

Решение уравнение Шрёдингера для атома H

Нахождение энергии и её собственных функций для атома H теперь довольно «простое».
Стационарное уравнение Шрёдингера:

$$\boxed{\hat{H}\Psi(R,r) = E\Psi(R,r)} \tag{14}$$

Оператор гамильтониана (полной энергии): $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$
Кинетическая энергия

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \tag{4}$$

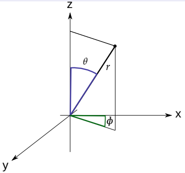
А потенциальная энергия соответствует классическому аналогу (закону Кулона). Тогда

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|R-r|}} \tag{15}$$

В приближении Борна-Оппенгеймера и атомных единицах
масса — m_e, заряд — e, расстояние — a_0, энергия — H:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \tag{16}$$

Решение уравнение Шрёдингера для атома H

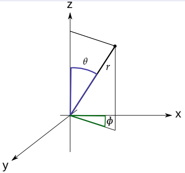


Аналитическое решение возможно в сферической системе координат
Тогда $\Psi(x, y, z) \Rightarrow \Psi(r, \theta, \phi)$

Оператор кинетической энергии:

$$\hat{T} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

Решение уравнение Шрёдингера для атома H



Аналитическое решение возможно в сферической системе координат
Тогда $\Psi(x, y, z) \Rightarrow \Psi(r, \theta, \phi)$

Оператор кинетической энергии:

$$\hat{T} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

Но

$$-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} = \hat{L}^2$$

$$\hat{H} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r^2}\hat{L^2} - \frac{1}{r}$$

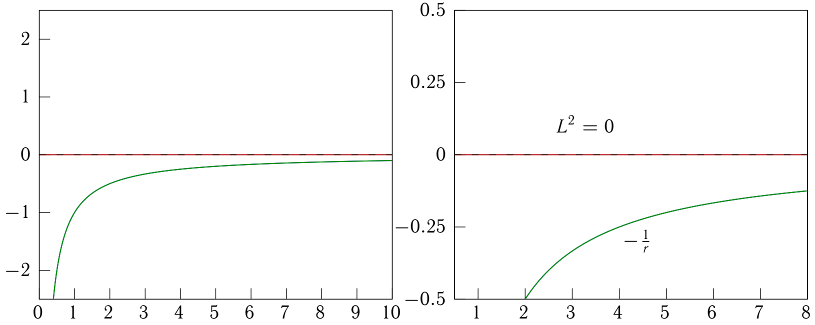
Первая часть оператора включает производные только от r, а вторая — от θ и ϕ. Поэтому решения можно искать для функции в виде:

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

«Эффективный потенциал» ($\ell = 1$)

$$-\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\Psi(r) + \frac{1}{2}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\Psi(r) - \frac{1}{r}\Psi(r) = E\Psi(r)$$

Для $\ell = 0$:

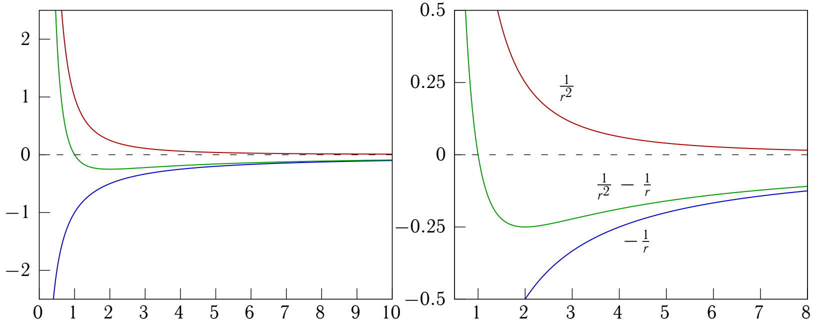


Кулоновский потенциал + «центробежный ~~потенциал~~»

«Эффективный потенциал» ($\ell = 1$)

$$-\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\Psi(r) + \frac{1}{2}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\Psi(r) - \frac{1}{r}\Psi(r) = E\Psi(r)$$

Для $\ell = 1$:

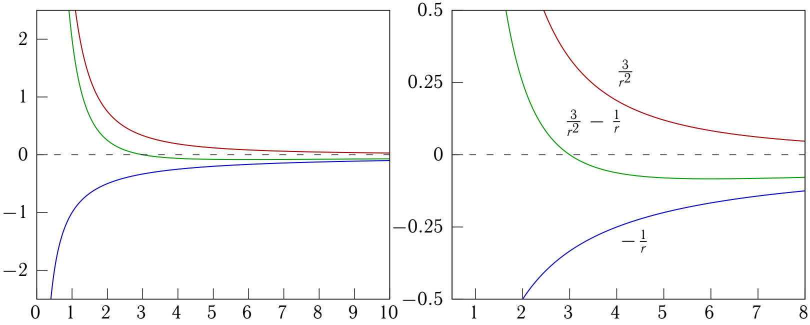


Кулоновский потенциал + «центробежный ~~потенциал~~»

«Эффективный потенциал» ($\ell = 2$)

$$-\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\Psi(r) + \frac{1}{2}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\Psi(r) - \frac{1}{r}\Psi(r) = E\Psi(r)$$

Для $\ell = 2$:



Кулоновский потенциал + «центробежный ~~потенциал~~»

Решение уравнение Шрёдингера для атома H

$$\hat{H}\Psi(r)\Psi(\theta,\phi) = E\Psi(r)\Psi(\theta,\phi)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r^2}\hat{L^2} - \frac{1}{r}$$

Для $\Psi(\theta,\phi)$ решение мы уже находили, это $Y_\ell^m(\theta,\phi)$
Для радиальной части решение в общем виде также сложно но функция также будет зависеть от двух целых чисел ℓ, и нового n.

Итого,

$$\boxed{\Psi(r,\theta,\phi) = R_{n\ell}(r)Y_\ell^m(\theta,\phi)} \tag{17}$$

где

$$n > \ell \geqslant |m|, n > 0$$

Итак:

$$\Psi = \Psi_{n,\ell,m,m_s}$$

Квантовые числа:

- n — главное, определяет уровень энергии
- ℓ — орбитальное, определяет вид орбирали ($0 \Rightarrow$ s, $1 \Rightarrow$ p,$2 \Rightarrow$ d и т. д.)
- $m \equiv m_\ell$ — магнитное, определяет «пространственное расположение»
- m_s — спиновое, определяет проекцию спина

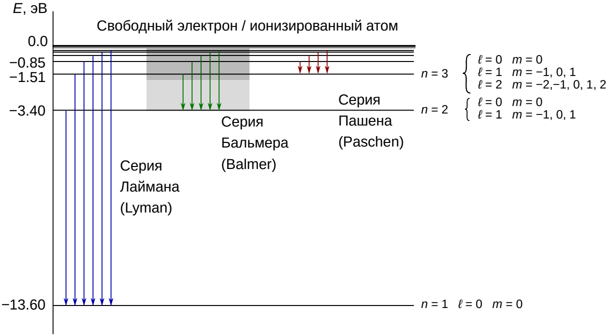
Для изолированного атома энергия определяется *только* n!

Квантовые числа n, ℓ, m_ℓ и m_s образуют **полный набор** и соответствуют максимальному числу одновременно измеряемых величин: энергии, квадрата момента импульса, прооекции момента импульса на ось z и проекции спина на ось z.

Собственные значения $R_{n\ell}(r)$: уровни энергии

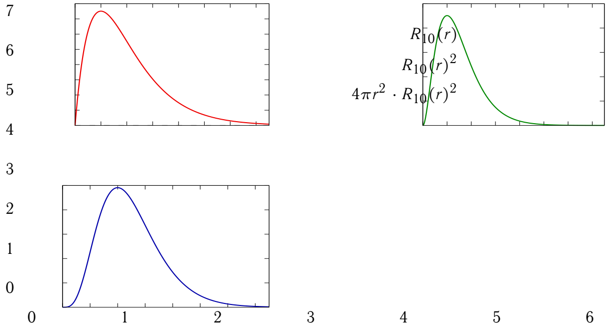
$$E_1 = \frac{1}{2}\ \mathrm{H} = 1\ \mathrm{Ry} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \qquad (18)$$

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$



Функции $R_{n\ell}(r)$ для состояния $n = 1$ [1s]

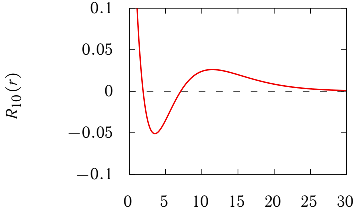
$$R_{10} = 2e^{-r}$$

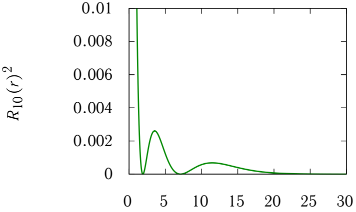


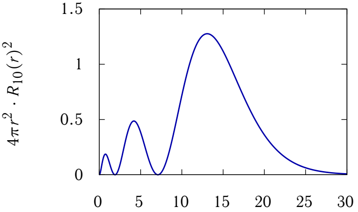
- $R_{10}(r)$ — волновая функция: не имеет физической интерпретации
- $R_{10}(r)^2$ — квадрат волновой функции: вероятность обнаружить электрон в **точке** на расстоянии r
- $4\pi r^2 \cdot R_{10}(r)^2$ — радиальная плотность распределения: вероятность обнаружить электрон **в любой точке сферы** радиусом r

Функции $R_{n\ell}(r)$ для состояния $n = 2 \quad \ell = 0$ [2s]

$$R_{20} = \frac{2 - r}{2\sqrt{2}} e^{-r/2}$$

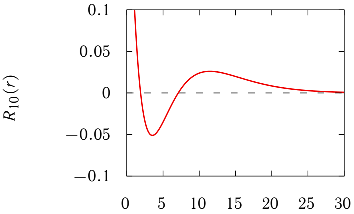


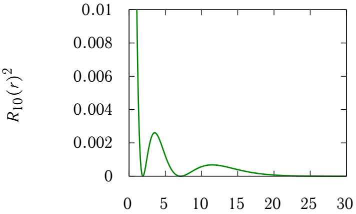


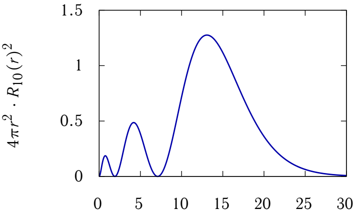


Функции $R_{n\ell}(r)$ для состояния $n = 3 \quad \ell = 0$ [3s]

$$R_{30} = \frac{54 - 36r - 4r^2}{81\sqrt{3}} e^{-r/3}$$

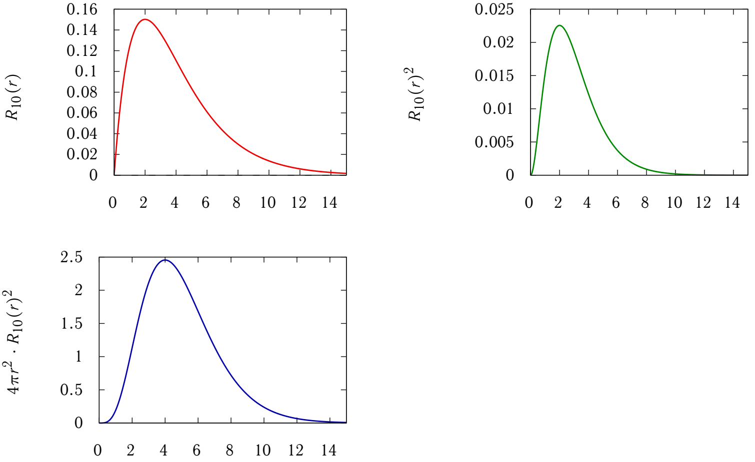




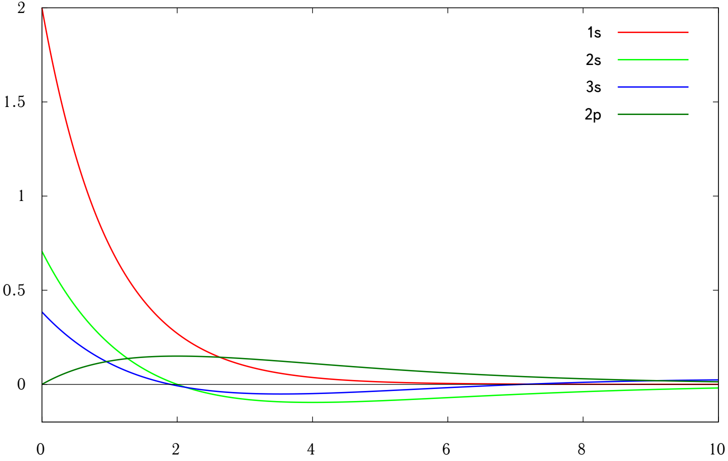


Функции $R_{n\ell}(r)$ для состояния $n = 2 \quad \ell = 1$ [2p]

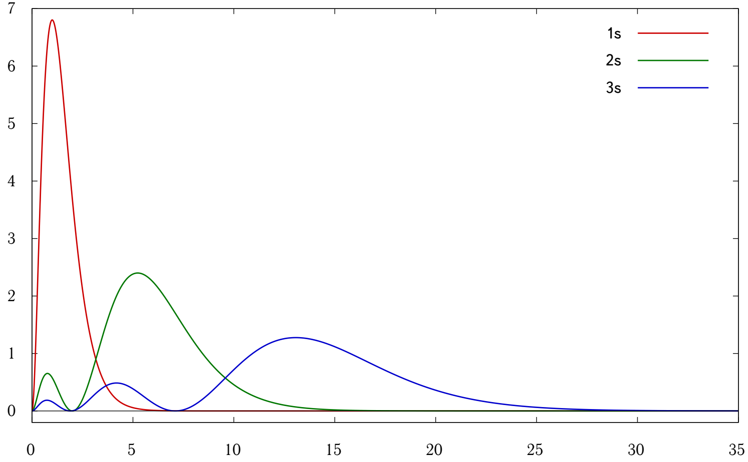
$$R_{21} = \frac{r}{2\sqrt{6}} e^{-r/2}$$



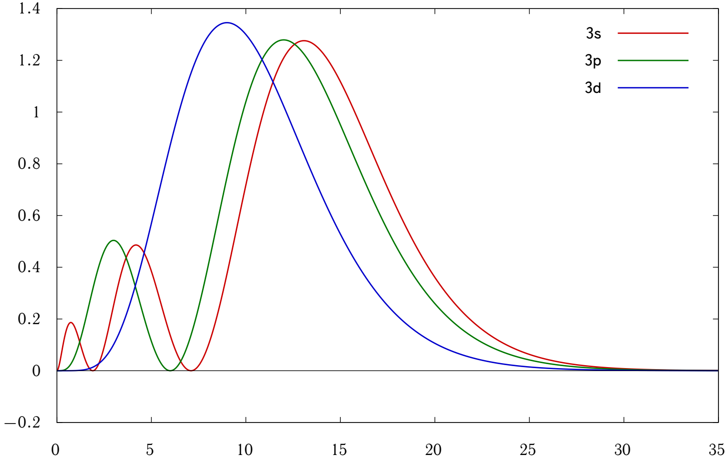
Сравнение функций $R_{n\ell}(r)$ для разных орбиталей



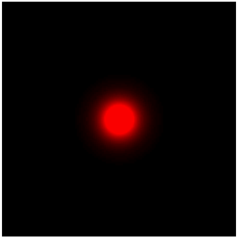
Сравнение функций $4\pi r^2 \cdot R_{n\ell}^2(r)$ для 1s — 3s орбиталей



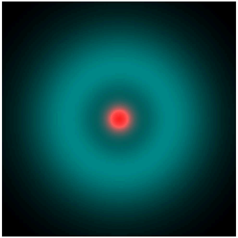
Сравнение функций $4\pi r^2 \cdot R_{n\ell}^2(r)$ для $n = 3$



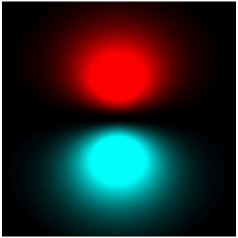
Примеры орбиталей $R_{n\ell}(r)Y_\ell^m(\theta,\phi)$: 1s — 2p



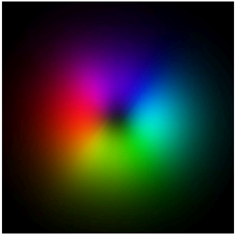
1s



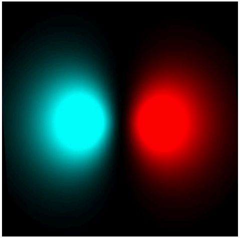
2s



$2p_z$

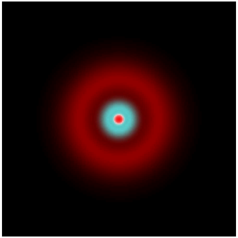


Ψ_{211}, $\circlearrowleft$ 90°

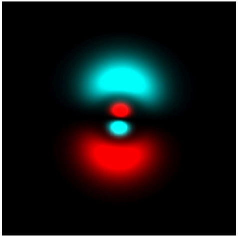


$2p_x$

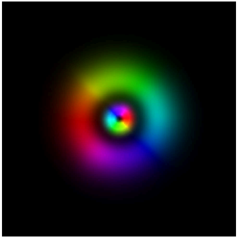
Примеры орбиталей $R_{n\ell}(r)Y_\ell^m(\theta,\phi)$: 3s — 3p



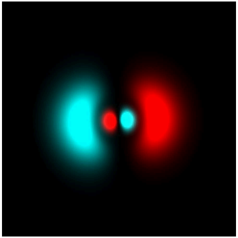
3s



$3p_z$



Ψ_{311}, ↺ 90°



$3p_x$