Нужно решение для атома серы

Тема коллоквиума: решение уравнения Шредингера для многоэлектронного атома

1. Общие вопросы.

1.1. Стационарное уравнение Шредингера, свойства оператора полной энергии. Собственные значения и собственная волновая функция оператора Н.

1.2 Рассмотрите и обоснуйте возможность точного решения уравнения Шредингера на примере конкретного атома в разделе 2.

1.3. Приближенные методов решения, основанные на различных способах учете потенциальной энергии отталкивания электронов.

1.4. Идея водородоподобия. Основные положения метода Слейтера. Выводы, полученные при решении. Анализ выражения для энергии. Снятие вырождения по квантовому числу *l*. Анализ волновой функции.

1.5. Спин-орбиталь электрона χei и атома $\chi ат$ (полная волновая функция). Способы задания полной волновой функции. Электронная конфигурация, электронный терм, детерминант Слейтера.

2. Для заданного преподавателем атома М (Из приведенной ниже таблицы).

2.1. Запишите электронную конфигурацию атома.

2.2. Определить полный набор АО для данной конфигурации атома и приведите их краткое обозначение. Покажите форму и ориентацию АО различного типа для валентного уровня.

2.3. Сформулируйте правила Клечковского для распределения АО по энергии и определить относительную энергию каждой АО.

2.4. Постройте энергетическую диаграмму АО.

2.5. Сформулируйте основные принципы заполнения АО электронами. Распределите электроны по АО для основного состояния атома. Укажите нарушения в порядке заполнении АО в случае nd- и nf- АО.

2.6. Запишите электронный терм для основного состояния атома $T = {}^{2S+1}L_J$

2.7. Рассчитайте энергию высшей занятой АО (ВЗАО) в эВ по теореме Кумпанса по данным таблицы (I_1) .

2.8. По величине ВЗАО рассчитайте величину эффективного заряда Zэфф и константы экранирования σ. $E = -Z_{эфф}^2/2n_{эфф}^2$ а.е. $= -27{,}2 * Z_{эфф}^2/2n_{эфф}^2$ эВ

2.9. Используя данные таблицы по потенциалам ионизации и сродству к электрону для атомов в эВ рассчитайте электроотрицательность атома по Малликену χ_M и по Полингу χ_P . В чем разница двух шкал электроотрицательностей.

2.10. По значению $\Delta\chi$ для атомов Н и О определите полярность связи и предполагаемые знаки зарядов на атомах в молекуле М-Н и М-О.

Значения потенциалов ионизации и сродства к электрону для атомов в эВ

Атом	H	Li	B	C	N	O	F	Ge	As	Se
I_1 эВ.	13,6	5,39	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	7,90	9,82	9,75
EA	0,548	0,001	0,441	1,389	0,746	2,077	3,613	1,233	0,812	2,021
Атом	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ag	K	Ca
I_1 эВ	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	12,97	7,58	4,34	6,11
EA	0,548	0,001	0,441	1,389	0,746	2,077	3,613	1,304	0,501	0,005
Атом	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
I_1 эВ	6,56	6,83	6,75	6,77	7,43	7,90	7,88	7,64	7,73	9,39
EA	0,188	2,170	0,525	0,676	2,171	0,151	0,662	1,156	1,236	0,426

Домашний коллоквиум без теоретических вопросов (раздел 1) не принимается.

Если Вы не поняли, то Мы идем к Вам

Пример решения для атома водорода

Решение для атома водорода.

Оператор Лапласа ∇^2 можно преобразовать к сферической системе координат, он будет иметь вид:

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

С учетом всего вышеизложенного мы для атома водорода можем записать теперь уравнение Шредингера:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\Psi}{dr}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Psi}{d\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} + 2\frac{1}{r}\Psi + 2E\Psi = 0$$

которое представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных. Уравнения такого типа решают обычно путем разделения переменных, т.е. волновую функцию Ψ ищут в виде:

$$\Psi(r,\vartheta\,\varphi) = R(r)\,\theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi), \qquad (2)$$

где каждый из сомножителей зависит лишь от одной переменной. Для простоты вывода $\Psi = R*\Theta*\Phi$. Подставим выражение для Ψ в общее уравнение:

$$1/r^2*\partial/\partial r*(r^2\partial R/\partial r)\,\Theta\Phi + 1/(r^2\sin\vartheta)*\partial/\partial\vartheta(\sin\vartheta*\partial\Theta/\partial\vartheta)*R\Phi +$$
$$+1/(r^2\sin^2\vartheta)*\partial^2\Phi/\partial\varphi^2)*R\Theta + (2/r + 2E)R\Theta\Phi = 0$$

Домножим обе части этого уравнения на $\dfrac{r^2}{R(r)\,\theta(\vartheta)\Phi(\varphi)}$ тогда получим

$$\partial/\partial r*(r^2\partial R/\partial r)/R + 1/(\sin\vartheta)*\partial/\partial\vartheta(\sin\vartheta*\partial\Theta/\partial\vartheta)/\Theta +$$
$$+1/(\sin^2\vartheta)*\partial^2\Phi/\partial\varphi^2)/\Phi + r^2*(2/r + 2E) = 0$$

$$\partial/\partial r*(r^2\partial R/\partial r)/R + r^2*(2/r + 2E) =$$
$$-\ 1/(\sin\vartheta)*\partial/\partial\vartheta(\sin\vartheta*\partial\Theta/\partial\vartheta)/\Theta - 1/(\sin^2\vartheta)*\partial^2\Phi/\partial\varphi^2)/\Phi$$

Легко убедится, что левая часть равенства зависит только от переменной r, а правая - от переменных ϑ и φ. Но части равенства, зависящие от разных переменных, будут, в общем случае, равны друг другу тогда и только тогда, когда левая и правая части равны некоторой константе <u>$c = l(l+1)$</u>

Поэтому из общего уравнения получим два уравнения:

$$\underline{\partial/\partial r*(r^2\partial R/\partial r)/R + r^2*(2/r + 2E) = c\ = l(l+1)} \qquad (3)$$

$$-\frac{1}{\theta(\vartheta)\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\theta\frac{d\,\theta(\vartheta)}{d\vartheta}\right) - \frac{1}{\Phi(\varphi)\sin^2\vartheta}\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = c$$

- домножим последнее уравнение на $\sin^2\vartheta$ получим
- Левая и правая части равенства зависят от разных переменных θ и φ.

$$\frac{\sin\theta}{\vartheta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\vartheta(\theta)}{d\theta}\right) + c\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}$$

И поэтому они должны быть равны константе. Положим, что эта константа положительна и равна m^2, тогда можно получить два уравнения

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2\Phi(\varphi) = 0 \qquad \Phi(\varphi) = Ae^{\pm im\varphi}$$

модель жесткого ротатора $m=0, \pm 1, \pm 2 \ldots$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\theta\frac{d\theta(\vartheta)}{d\vartheta}\right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\theta(\vartheta) = 0$$

Из уравнения видно, что $\Theta(\vartheta) = f(l,m)$. Тем самым мы исходное уравнение Шредингера (1), зависящее от трех переменных, свели к трем уравнениям.

Будем теперь решать уравнение (3), зависящее от координаты r.
После домножения на r^2 уравнения для радиальной части получим

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR(r)}{dr} + \left(2E + \frac{2}{r} - \frac{(l+1)l}{r^2}\right)R(r) = 0$$

Решение этого уравнения также следует искать в виде ряда по степеням r:
Решение для радиальной части волновой функции $R(r)$, которое с условием нормировки запишется как

$$R(r) = \left[\left(\frac{2}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{\frac{1}{2}} e^{-r/n}\left(\frac{2r}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right),$$

где $L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right)$ - присоединенный полином Лягера, который в явном виде равен

$$L_n^k(r) = \frac{d^k}{dr^k}e^r\frac{d^n}{dr^n}(r^ne^{-r})$$

И окончательно для нормированных радиальных составляющих волновой функции мы получим: R(r) = f(n,l).

$$R_{1,0} = 2\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \qquad n=1,\ l=0$$

$$R_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\left(1-\frac{r}{2a_0}\right) \qquad n=2,\ l=0$$

$$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\frac{r}{a_0} \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

Окончательно: R(r) = f(n,l), $\Theta(\vartheta) = f(l,m)$, $\Phi(\phi) = f(m)$
или $\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)(n,l)*\Theta(\vartheta)(l,m)*\Phi(\phi)(m) = f(n,l,m)$

Примерный вариант решения для атома кобальта

Домашний коллоквиум [redacted]

1) Стац. ур. Шредингера (1.1) $\boxed{\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q)}$

$\hat{H} = \hat{T} + U(xyz)$

Св-ва оператора полной энергии E

$q_e = -e$ потенц. энергия (U) — кинетич. энер. сис. ($\hat{T}$)

$U = \sum U_{ij}$ (взаимод.) $\qquad \hat{T} = \sum T_i$

$U = \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}}$ $\qquad \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

$\Psi(q)$ – собств. волн. фун.: • конечно • однозначно • непрерывно

$\Psi(q) = \begin{cases} A \sin kq \\ B \cos kq \\ C \exp(-kq) \end{cases}$

1.2

Co^{27} $\quad \hat{T} = \sum_{i=1}^{27}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)$

1.3 $\hat{T} = T_e + \underset{0}{T_я} \approx T_e$

$\hat{U} = \sum_i \sum_j \frac{z_i z_j}{r_{ij}}$ $\qquad z_я = 27e$ $\qquad z_e = -e$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\frac{\hbar}{m_e}\sum_{i=1}^{27}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}e^2\sum_{i=1}^{27}\sum_{j=1}^{27}{}' \frac{1}{r_{ji}} - 27e^2\sum_{i=1}^{27}\frac{1}{r_{ij}}$$

1.4

$E = f(n, l) = -\frac{z_{эф}^2}{2n_{эф}^2}$ (а.е.) $= -\frac{m z^2 e^4}{2n^2\hbar^2}$ *

(форма ядра)

$\Psi(r,\theta,\varphi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{радиальн. часть}} \cdot \underbrace{Y_{(l,m)}(\theta\varphi)}_{\text{угловая часть волн. ф.}} = f(n,l,m)$ — т.е. волн. функ. зависит от 3х кв. чисел

Основные положения метода Слейтера

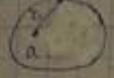
• вместо модели многоэлек. атома рассм. одноэлектронное приближение $z \to z_{эф}$

• роль остальных $\bar{e}$ сводится к экранировке заряда ядра – т.е. создание своеобр. сферич. формы общий вид: 2ē сист $\frac{1}{2}\nabla_{e_1}^2 + \frac{1}{2}\nabla_{e_2}^2 + E\left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right)\Psi = 0$

$1\bar{e}: \frac{1}{2}\nabla_{e_1}^2 + \left(E\left(\frac{Z_{эф}}{r_1}\right)\right)\Psi = 0$

$2\bar{e}: \frac{1}{2}\nabla^2 + E\left(\frac{Z_{эф}}{r_2}\right)\Psi = 0$.

Для C_o : $\hat{H} = ae = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{27}\nabla_{e_i}^2 + \sum_{i=1}^{27}(27 - \sigma_i)$ σ - экраниров
гамильтониан



$\frac{1}{2}\sum_{1}^{27}\nabla_{e_i}^2\Psi + \left(-\frac{(27-\sigma_i)^2 m_e e^4}{2\hbar^2 n_{эф}^2} + \sum_{i=1}^{27}\frac{27-\sigma_i}{r_i}\right)\Psi = 0$

цж

Выводы: глав. кв. ч. ($\underline{n}$) определ. энергию атом орбит и наиб. вероятн. расст $\bar{e}$ - я

1) результат одноэлектр. приближ это зависимость $E = f(n, l)$ вместо $E = f(n)$, для ат H_2

2) Главное квантов. число $\underline{n}$ потерян физический смысл для многоэлектрон. модели

3) Угловые части волнов. функ. полностью совпадают с $Y(\theta, \varphi)$ (для H_2)

4) Радиальная часть волн. фун индивид. для каждого атома и м/б представ во простом виде

1.5 • Полная волновая функ.

Состоян. систем нескольк $\bar{e}$ описывается полной волнов. фун , учитыв-ей квантовые сост. для всех $\bar{e}$, т.е совокупность спин - орбиталей χ

$\chi_i = f(n, l, m, m_s)$ m - магнитное кв. ч. (определ. проекцию АО на ось)

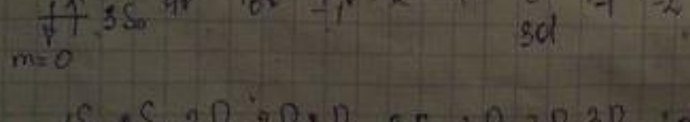
• Электрон. конфигур. - это распредел $\bar{e}$ атома по различным квантовым сост (или m_s),

$C_o = 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 \underline{3d}^7 4S^2$

l	0	1	2	3
ю	s	p	d	f

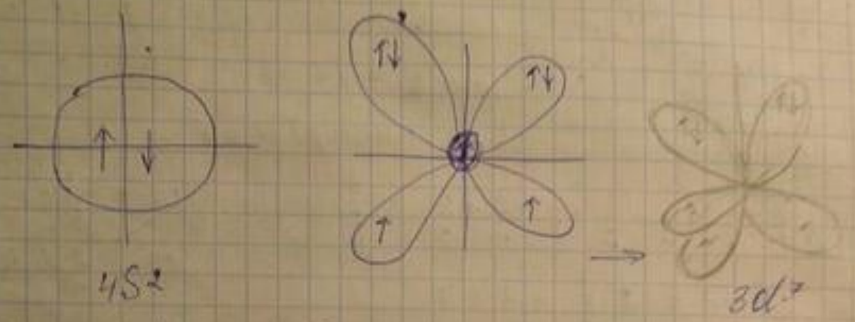
• Электронный терм — он явл энергетич. характер. многоэлектрон. атома для схемы Рассел - саундерса

2.1



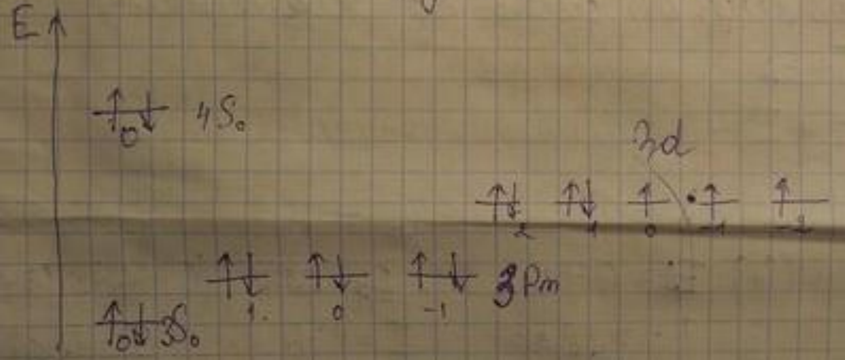
$1S_0\ 2S_0\ 2P_0\ 2P_1\ 2P_{-1}\ 3S_0\ 3P_{-1}\ 3P_0\ 3P_1\ 3d_{-2}\ 3d_{-1}\ 3d_0\ 3d_1\ 3d_2\ 4S_0$

$4S^2\ 3d^7$ Ориентаций



(2.3) Правило Клечковского $E = f(n+\ell)$

1) Энергия уровня растет с ростом $(n+\ell)$
2) При одинаковых значениях $(n+\ell)$ min E соответств АО с min значением n



	$\ell+n$
$1S_0$	1
$2S_0$	2
$2Pm$	3
$3S_0$	3
$3Pm$	4
$3dm$	5
$4S_0$	4

(2.5) Принцип Паули

min энер

В квантово-хим. расчетах полную волнов. функцию (у. коорд.) иными образом — в виде спин-орбитали электрона

Правила Хунда $E = f(S, L, J)$

1) Низшей E обладает терм с наибольш. мультиплетностью (показывает число линий на к. расщепл. основные элементы)
$M = 2S+1$
2) При равных зн. S min E отвечает терм с max зн. L
3) При равных зн. S и L терму с min E отвечает терм с min зн. $J = L - S$ (если подуровень заполн. менее чем на половину)

Во всех остальных случаях терм с $J = L + S$

Принцип min-энергии

Электроны в атоме стремятся занять положение с min E

(2.6) Электронные термы

$\boxed{T = {}^{2S+1}L_J = {}^{M}L_J}$ спиновый $S = |\Sigma m_s|$

орбитальный $L = |\Sigma m|$

S, L, J - квантовые числа

результир. моментов J спинорбиталь

L	0	1	2	3	4
подур	S	P	d	F	H

Co: 3d

$S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$

$m_s = -\frac{1}{2}$ о.е. ↓

$m_s = \frac{1}{2}$ о.е. ↑

$M = 2S+1 = 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4$

$L = 2+2+1+1+0-1-2 = 6-3 = 3 \Rightarrow F$

$T = {}^4F_J = {}^4F_{4,5}$ квартет F $J = L+S,\ \Delta J = 1,\ L-S$

$T_2 = {}^4F_{1,5}$

(2.9) Электроотриц. атомов по Малликену

$A + \bar{e} \to A^- + E_A$ - сродство к $\bar{e}$

$A - \bar{e} \to A^+ + I$ - потенциал ионизации

способ. притяг. $\bar{e}$ $\boxed{\chi = \frac{E_A + I}{2}}$

Co = O Co − H

(Co) $E_A = 0{,}662$ (H) $E_A = 0{,}548$ (O) $E_A = 2{,}077$

$I = 7{,}88$ эВ $I = 1{,}36$ $I = 13{,}62$

$\chi_{Co} = \frac{7{,}88 + 0{,}662}{2} = 4{,}271$

$\chi_O = \frac{13{,}62 + 2{,}077}{2} = 7{,}9$

$\chi_H = \frac{13{,}6 + 0{,}548}{2} = 7{,}1$

Полярность связей:

$\overset{4,271}{\underset{\delta+}{Co}} = \overset{7,9}{\underset{\delta-}{O}}$

$\overset{4,271}{\underset{\delta+}{Co}} - \overset{7,1}{\underset{\delta-}{H}}$