Лекция 27

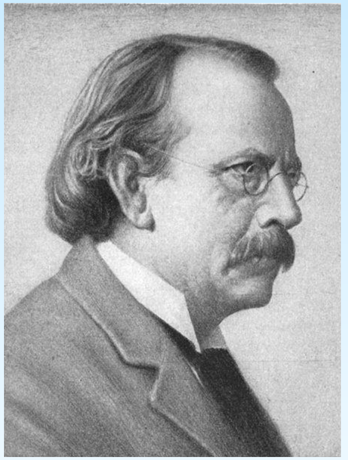
6. Атомная физика

6.1. Строение атома

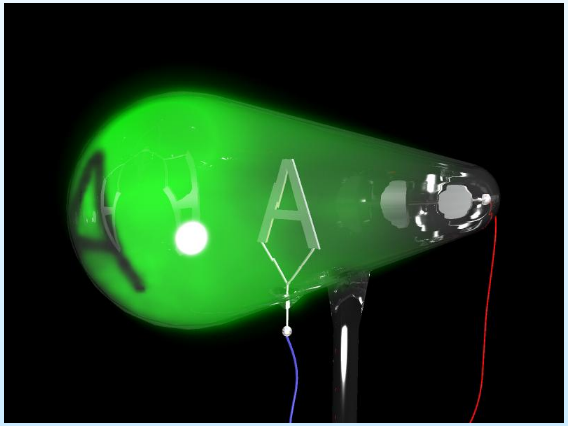
Строение атома. Опыт Резерфорда. Планетарная модель атома. Закономерности атомных спектров. Постулаты Бора. Квантование орбит. Теория атома водорода. Опыт Франка и Герца. Волновые свойства вещества. Гипотеза де Бройля. Опыты Дэвиссона и Джермера, Томсона-Тартаковского, Фабриканта. Принцип неопределенности. Волновая функция, ее статистический смысл. Уравнение Шредингера.

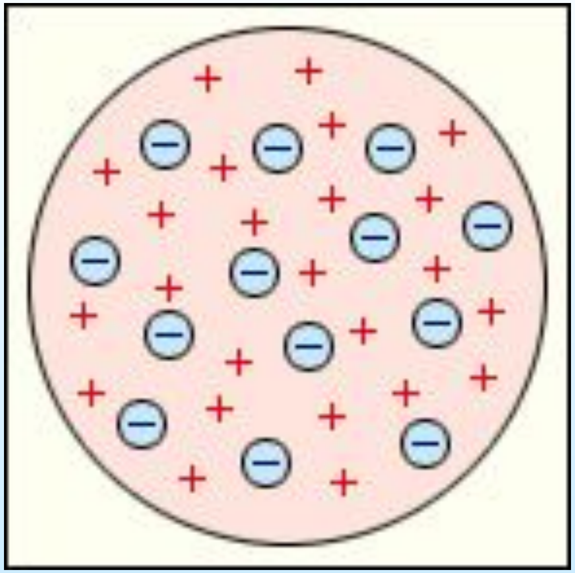
Модель атома Томсона (1903)

Первую модель атома (*Plum pudding model*) предложил Дж. Дж. Томсон после открытия им же электрона (1897). Атом имеет форму шара радиусом 10^{-10} м, причем положительный заряд распределен равномерно по всему объему, а отрицательно заряженные электроны находятся внутри него, так что их суммарный отрицательный заряд равен положительному заряду шара, и в целом атом электрически нейтрален. При отклонении электрона от положения равновесия возникают силы по закону Кулона, стремящиеся возвратить его в исходное положение, что порождает колебания электронов и обуславливает излучение атомов.



Сэр Джозеф Джон Томсон 1856-1940 Ноб. лаур. 1906

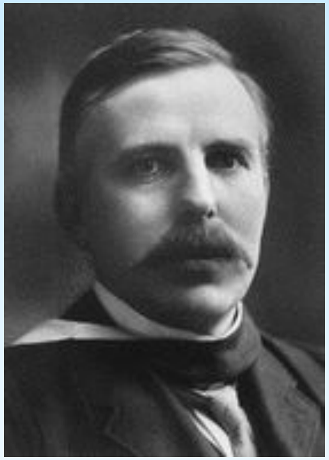




Опыт Резерфорда (1909-1911)

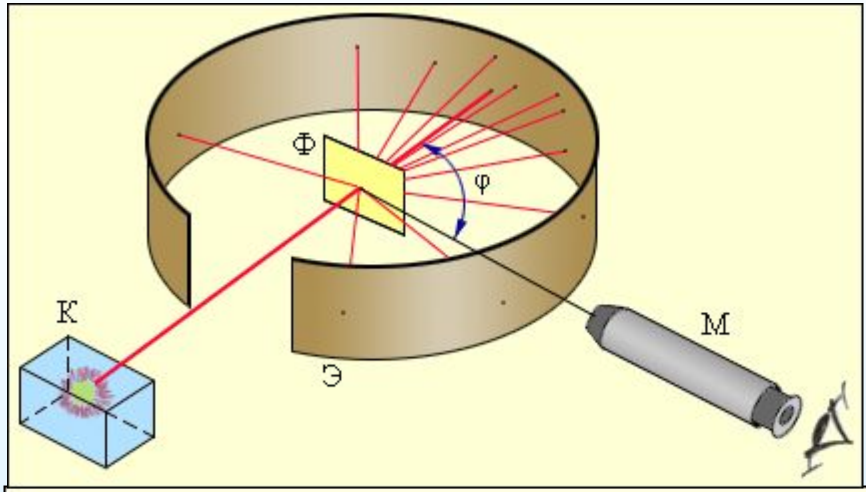
Опыты Эрнеста Марсдена и Ганса Вильгельма Гейгера.

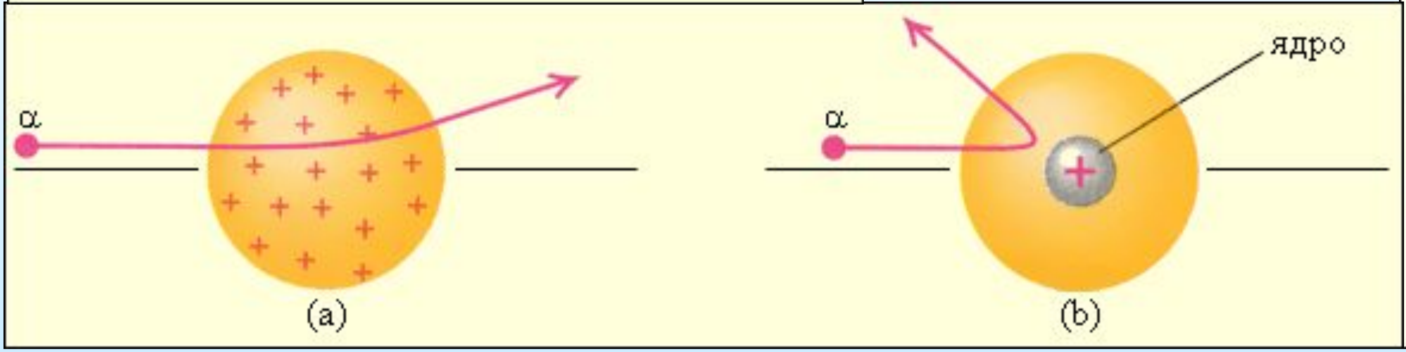
"Это было, пожалуй, самым невероятным событием, которое я когда-либо переживал в моей жизни. Это было столь же неправдоподобно, как если бы вы произвели выстрел по обрывку папиросной бумаги 15-дюймовым снарядом, а он вернулся бы назад и угодил в вас…"

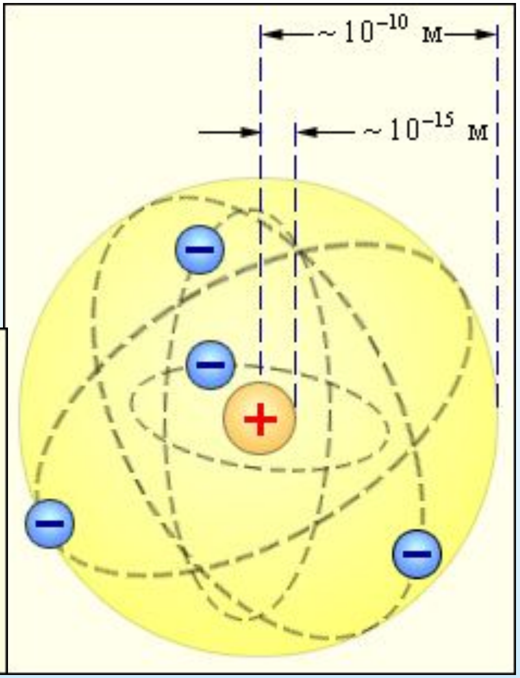


Эрнест Резенфорд 1871-1937 Ноб. лаур. 1908

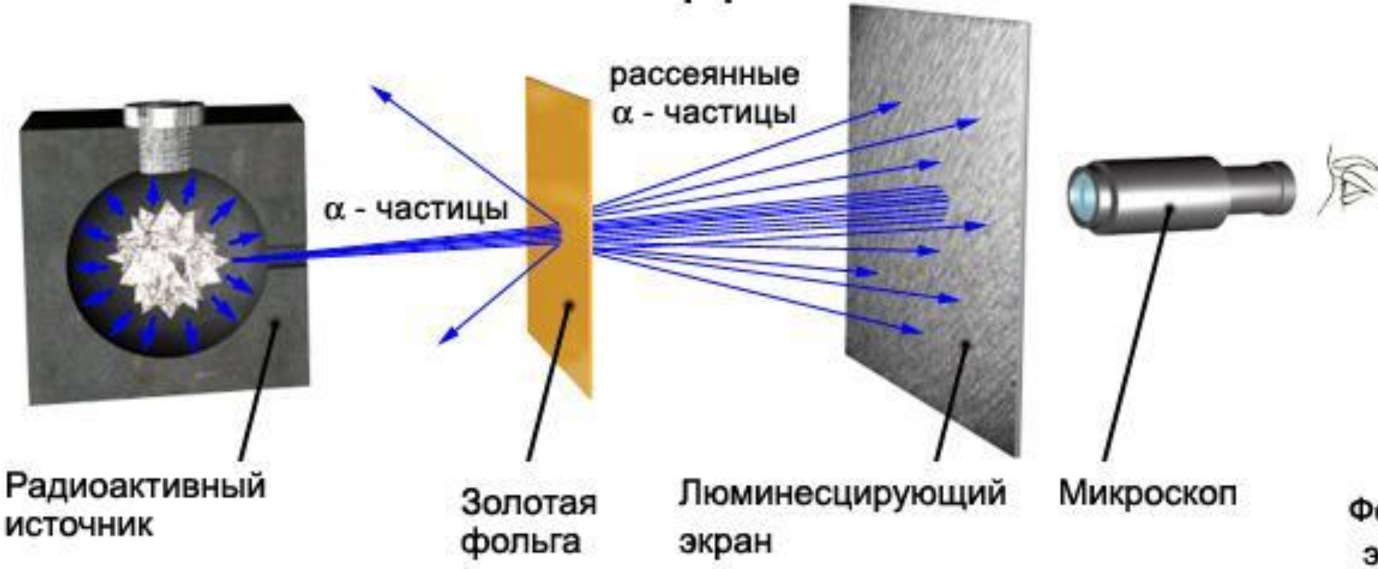
Масса *α*-частицы = 7300 масс электрона, положительный заряд = 2 элементарным зарядам. Кинетическая энергия ~ 5 МэВ, скорость 10^7 м/с.







ОПЫТ РЕЗЕРФОРДА



Фотографии люминесцирующего экрана при отсутствии золотой фольги в потоке α - частиц и при ее внесении в поток

Каждая вспышка вызывается ударом α - частицы об экран

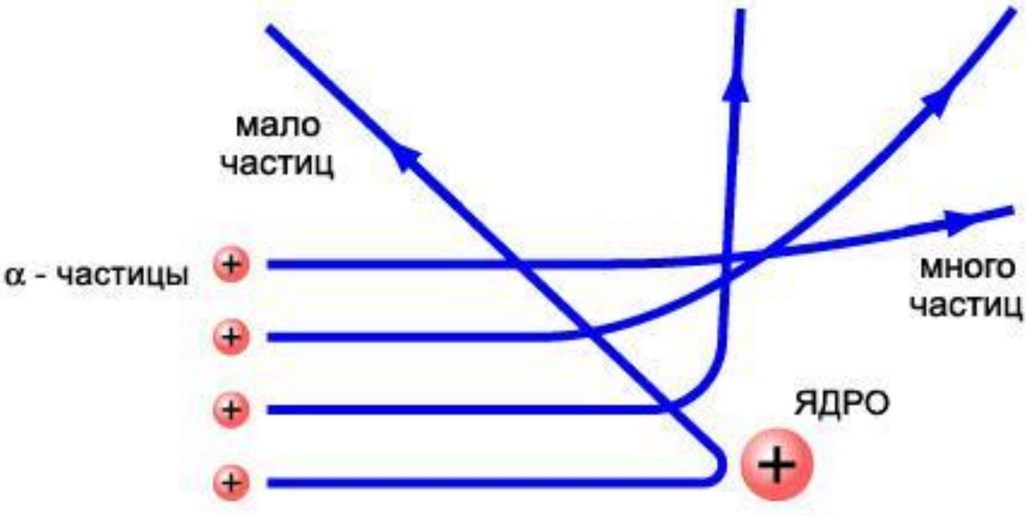
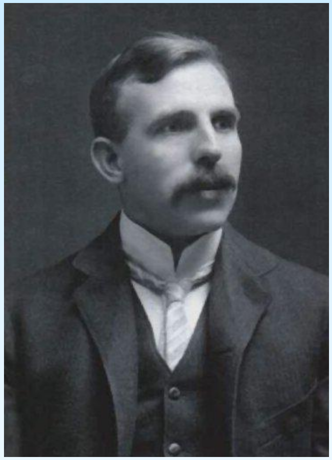


СХЕМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α - ЧАСТИЦ С ЯДРОМ

Модель атома Резерфорда (1911)

Планетарная (ядерная) модель атома – положительный заряд не распределен равномерно по всему объему, а весь сосредоточен в чрезвычайно малом объеме (ядре), вокруг которого по замкнутым орбитам вращаются электроны, причем их суммарный заряд равен заряду ядра, так что атом в целом электрически нейтрален. Радиус самой дальней орбиты равен размеру атома.

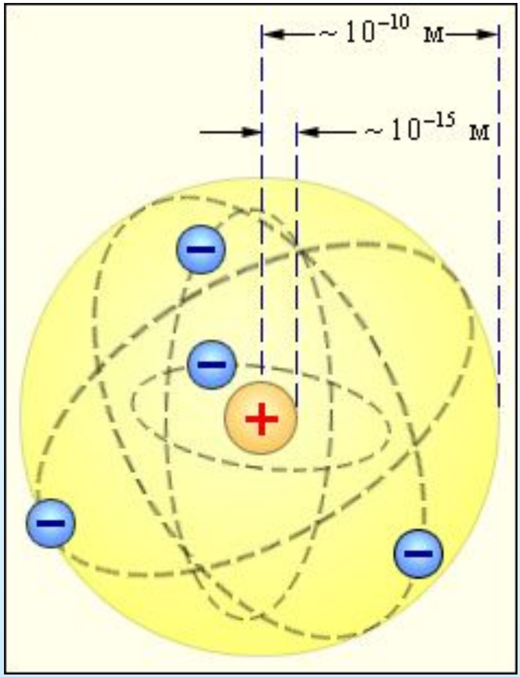


Эрнест Резенфорд 1871-1937 Ноб. лаур. 1908

Противоречия модели Резерфорда

1) Электрон, двигающийся по круговой орбите, обладает центростремительным ускорением, поэтому согласно теории Максвелла должен непрерывно излучать электромагнитные волны, т. е. терять энергию, в результате чего за время $\sim 10^{-8}$ сек упасть на ядро.

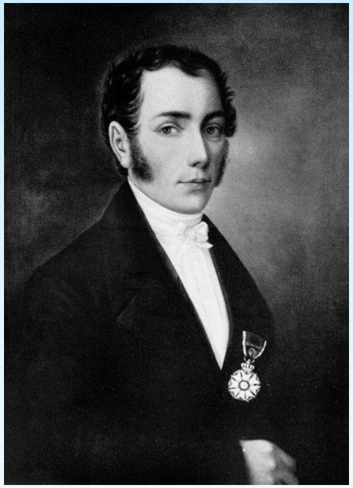
2) Частота излучаемого электроном света должна быть равна частоте колебаний электрона – числу оборотов в 1 сек. Если по мере приближения к ядру частота непрерывно меняется, то спектр излучаемого света должен быть сплошным.



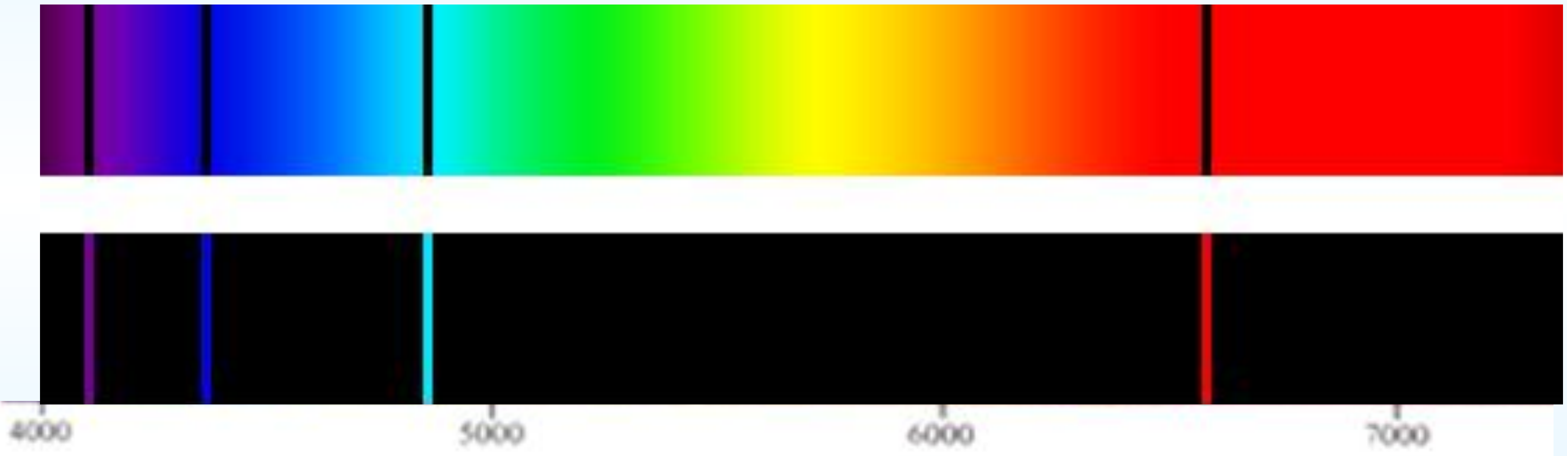
Спектр атома водорода

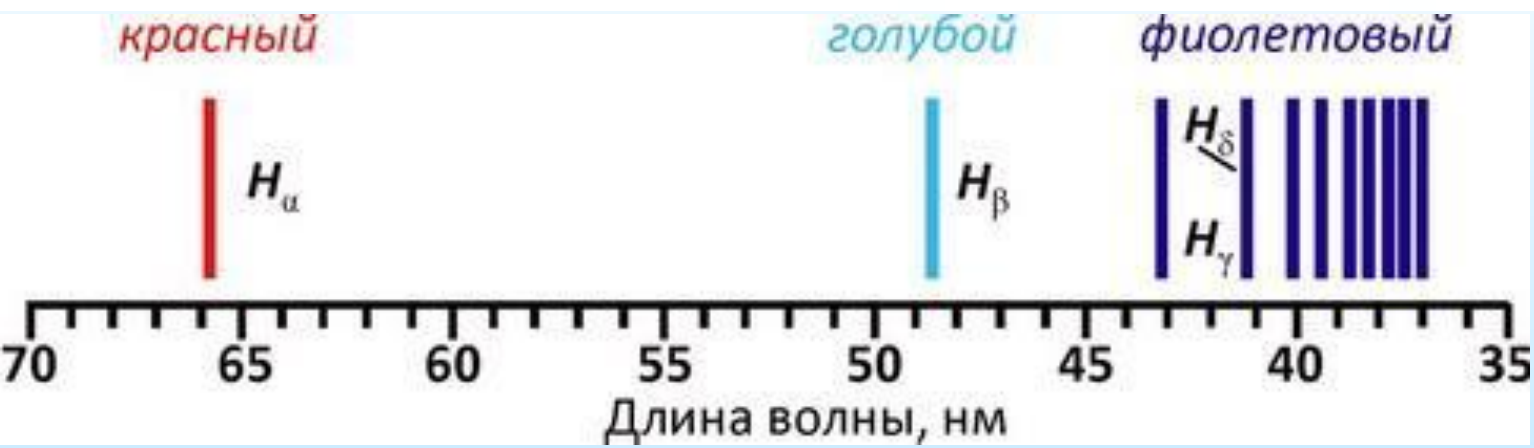
1) Серия Лаймана (Теодор Лайман, 1906) — УФ
2) Серия Бальмера (Иоганн Якоб Бальмер, 1885)
3) Серия Пашена (Фридрих Пашен, 1908)
4) Серия Брэккета (Фредерик Брэккет, 1922)
5) Серия Пфунда (Август Пфунд, 1924)
6) Серия Хемпфри (Кёртис Хемпфри, 1953)

— ИК

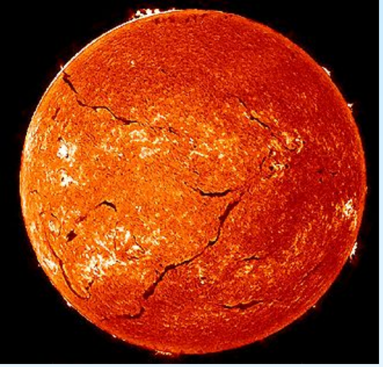


Йозеф Фраунгофер 1787-1826





Иоганн Якоб Бальмер 1825-1898



Формула Бальмера (1885)

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 3, 4, 5, \ldots$$

Йоханнес
Роберт
Ридберг
1854-1919

Обобщенная формула Бальмера (Ридберг 1890)

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)} \qquad \boxed{\nu = Rc\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)}$$

R = 109 737,309 см$^{-1}$ – постоянная Ридберга.

Спектральные серии атома водорода

1) Серия Лаймана $\left(m = 1 \quad n = 2, 3, 4, \ldots\right)$

2) Серия Бальмера $\left(m = 2 \quad n = 3, 4, 5, \ldots\right)$

3) Серия Пашена $\left(m = 3 \quad n = 4, 5, 6, \ldots\right)$

4) Серия Брэккета $\left(m = 4 \quad n = 5, 6, 7, \ldots\right)$

5) Серия Пфунда $\left(m = 5 \quad n = 6, 7, 8, \ldots\right)$

6) Серия Хемпфри $\left(m = 6 \quad n = 7, 8, 9, \ldots\right)$

При $n \to \infty$

$$\frac{1}{n^2} \to 0$$

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R\frac{1}{m^2}}$$

– граница серии

Постулаты Бора (1913)

Построена для атома водорода или водородо-подобных ионов (с зарядом +*Ze* и одним только электроном).

1) Первый постулат (правило квантования орбит):

Электрон может вращаться вокруг ядра не по любой орбите, а только по такой, на которой момент количества движения (импульса) равен целому кратному некоторой величины (постоянной Планка).

Нильс Хенрик Давид Бор 1885-1962 Ноб. лаур. 1922

$$\boxed{L_n = m_e \mathrm{v}_n r_n = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$\hbar = 1{,}054 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ сек – рационализированная постоянная Планка.

2) Второй постулат (правило стационарных состояний):

Электрон, вращающийся по любой из разрешенных орбит, энергии не излучает (атом находится в стационарном состоянии).

3) Третий постулат (правило частот):

При переходе электрона из одного стационарного состояния в другое (с одной разрешенной орбиты на другую) испускается или поглощается один фотон , энергия которого равна разности энергий этих двух стационарных уровней.

$$\boxed{h\nu_{nm} = W_n - W_m}$$

Боровская теория водородо-подобного атома

На электрон со стороны ядра действует притягивающая сила Кулона, которая создает центростремительное ускорение.

$$\frac{m_e \mathrm{v}_n^2}{r_n} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r_n^2} \qquad \boxed{L_n = m_e \mathrm{v}_n r_n = n\frac{h}{2\pi}} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\cancel{m_e} n^2 h^2}{\cancel{4}\pi^{\cancel{2}} m_e^{\cancel{2}} \cancel{r_n^2} r_n} = \frac{1}{\cancel{4\pi}\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{\cancel{r_n^2}}$$

$$\boxed{r_n = \left(\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e Ze^2}\right) n^2 = r_1 n^2}$$

Для водорода $Z = 1$ $\Rightarrow$ $\boxed{r_1 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 0{,}0528 \text{ нм}}$

Полная энергия электрона в атоме складывается из кинетической энергии и потенциальной энергии в электростатическом поле ядра.

$$W_n = \frac{m_e \mathrm{v}_n^2}{2} + \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n}\right) = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r_n} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r_n}$$

$$\boxed{W_n = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0}\frac{\pi m_e Ze^2}{\varepsilon_0 h^2}\frac{1}{n^2} = -\left(\frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right)\frac{1}{n^2} = -W_1\frac{1}{n^2}}$$

Целое число *n*, определяющее энергетические уровни атома, называется главным квантовым числом.

$$W_n = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0}\frac{\pi m_e Ze^2}{\varepsilon_0 h^2}\frac{1}{n^2} = -\left(\frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right)\frac{1}{n^2} = -W_1\frac{1}{n^2}$$

Энергетическое состояние (уровень) с *n* = 1 является основным (нормальным) состоянием, все остальные уровни с *n* > 1 являются возбужденными. Для атома водорода ($Z = 1$)

$$W_1 = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0}\frac{\pi m_e Ze^2}{\varepsilon_0 h^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13{,}55 \text{ эВ}$$

Отрицательное значение энергии электрона в атоме показывает, что он находится в связанном состоянии, т.е. принадлежит данному атому. Энергия атома с водорода увеличением *n* возрастает, а энергетические уровни сближаются. В пределе при $n \to \infty$ энергия атома стремится к нулю: $\lim\limits_{n\to\infty} W_n = 0$

Нулевая энергия атома соответствует его ионизации, т.е. отрыву от него электрона. Таким образом, энергия ионизации атома водорода (которую нужно сообщить ему для высвобождения электрона):

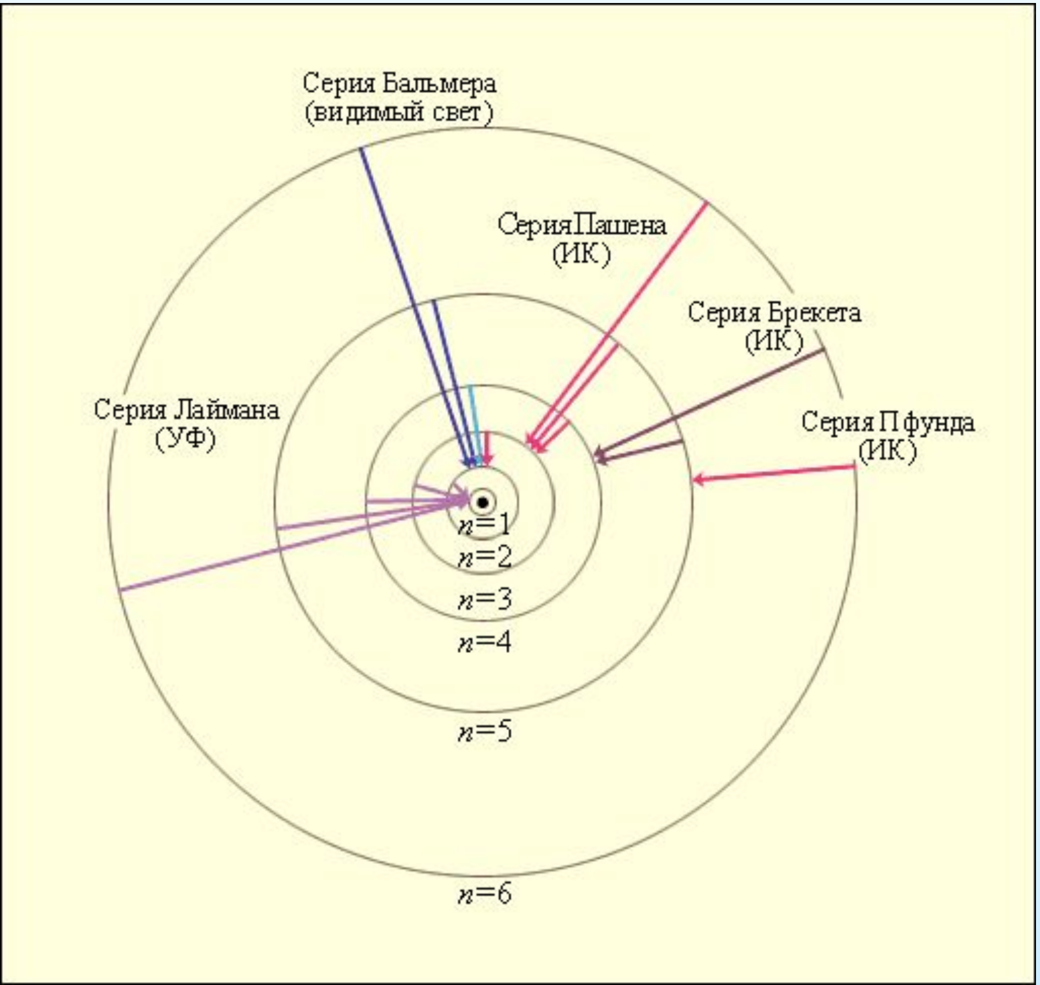
$$W_i = -W_1 = 13{,}55 \text{ эВ}$$

Согласно третьему постулату Бора при переходе атома из стационарного состояния n в стационарное состояние m (с меньшей энергией) испускается квант энергии:

$$\boxed{h\nu_{nm} = W_n - W_m}$$

Для водорода $Z = 1$

$$W_n = -\left(\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right)\frac{1}{n^2} \qquad W_m = -\left(\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right)\frac{1}{m^2}$$



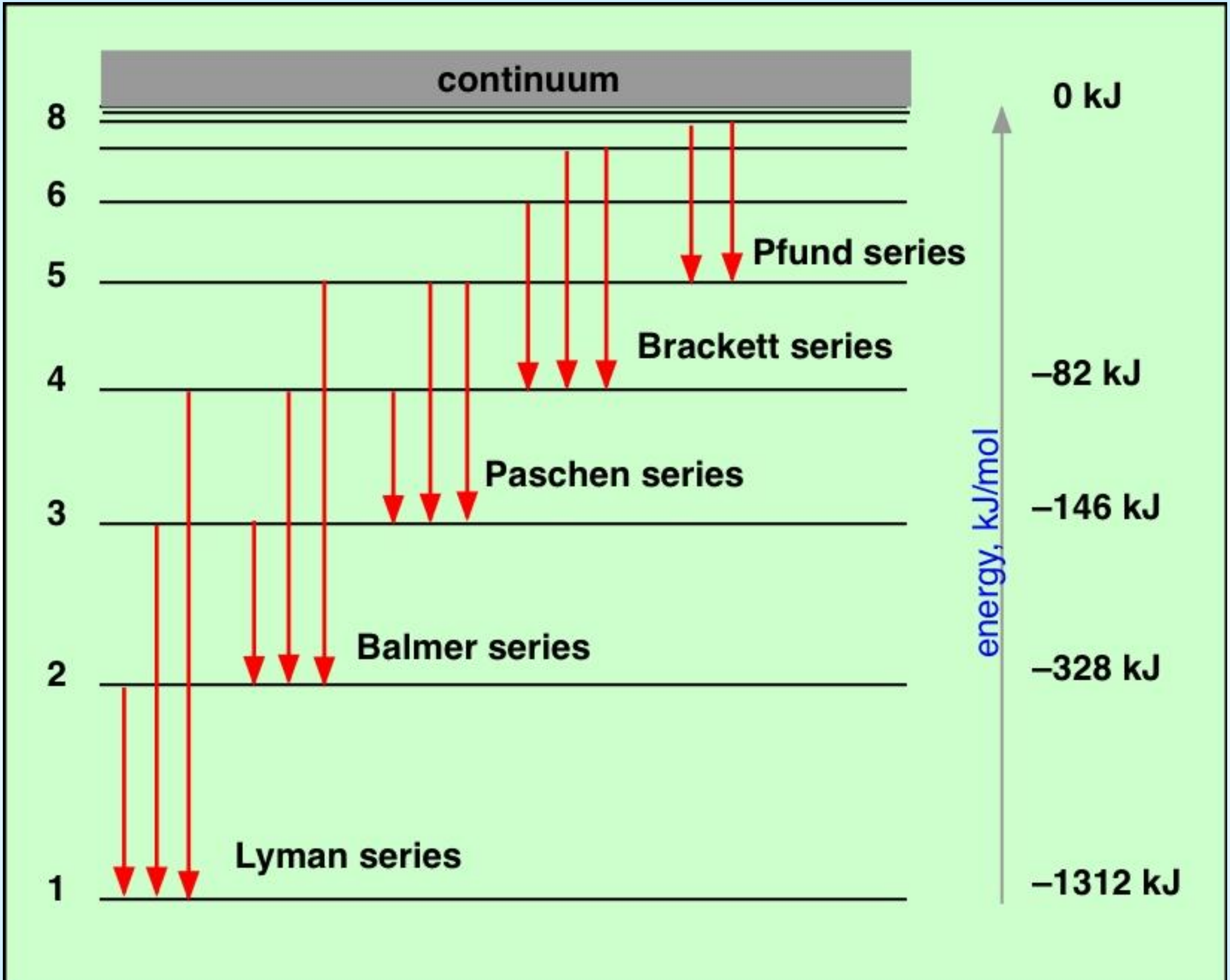
$$\boxed{\nu = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)}$$

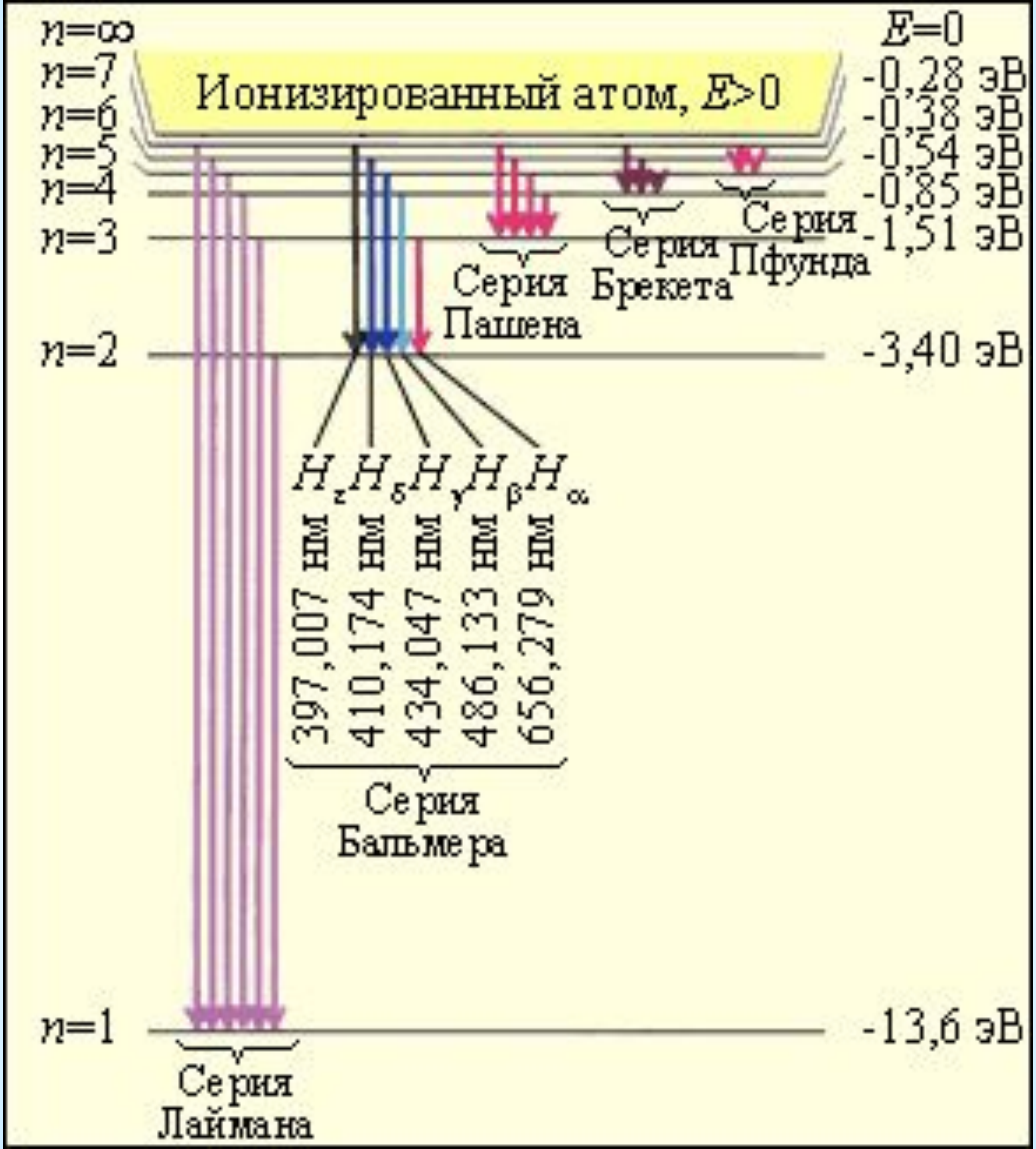
Формула Бальмера:

$$\boxed{\nu = Rc\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)}$$

$$R = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = \frac{W_i}{hc}$$

R = 109 737,309 см$^{-1}$
– постоянная Ридберга.

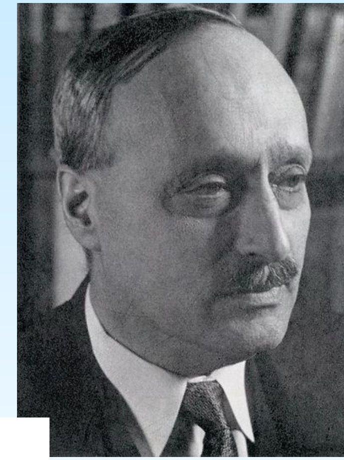

continuum
8
6
5
4
3
2
1
0 kJ
Pfund series
Brackett series
–82 kJ
Paschen series
–146 kJ
Balmer series
–328 kJ
Lyman series
–1312 kJ
energy, kJ/mol



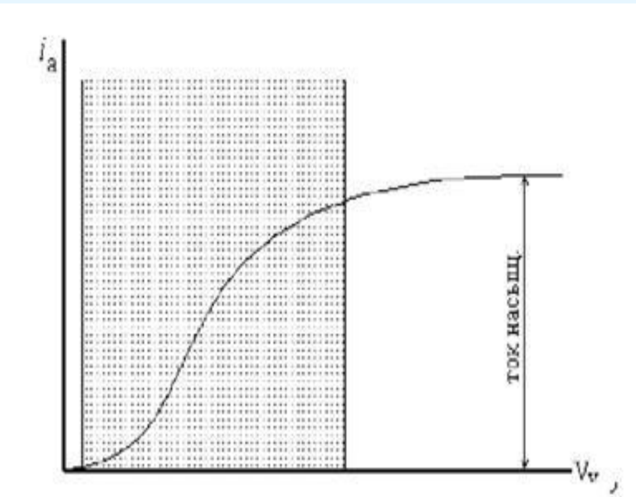
n=∞
E=0
n=7
-0,28 эВ
Ионизированный атом, E>0
n=6
-0,38 эВ
n=5
-0,54 эВ
n=4
-0,85 эВ
Серия Пфунда
n=3
-1,51 эВ
Серия Брекета
Серия Пашена
n=2
-3,40 эВ
H_ε H_δ H_γ H_β H_α
397,007 нм
410,174 нм
434,047 нм
486,133 нм
656,279 нм
Серия Бальмера
n=1
-13,6 эВ
Серия Лаймана

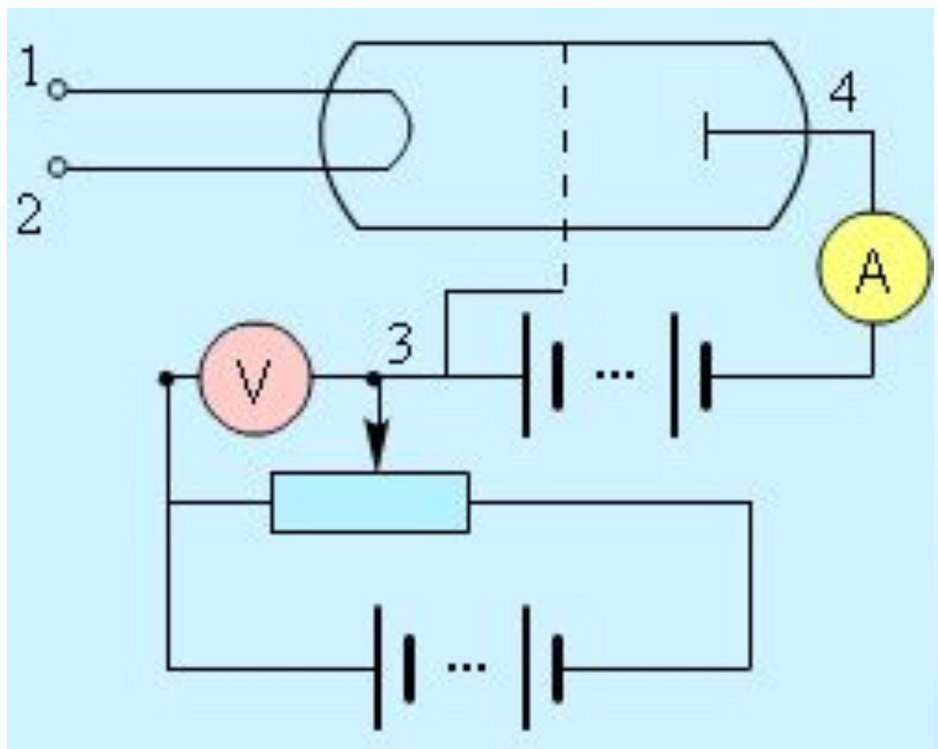
Опыт Франка и Герца (1913)

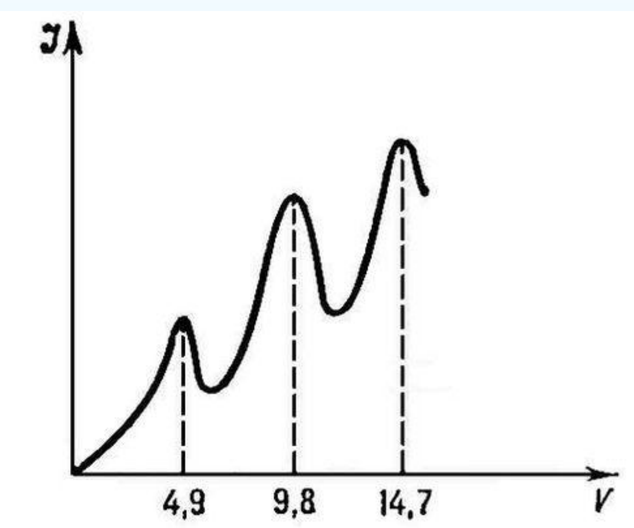
Подтвердил существование дискретных энергетических уровней и позволил их определить экспериментально.
В трубке, заполненной парами ртути, три электрода: катод, сетка и анод (электронная лампа триод).

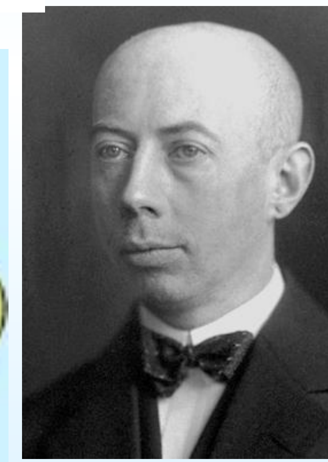


Джеймс Франк 1882-1964







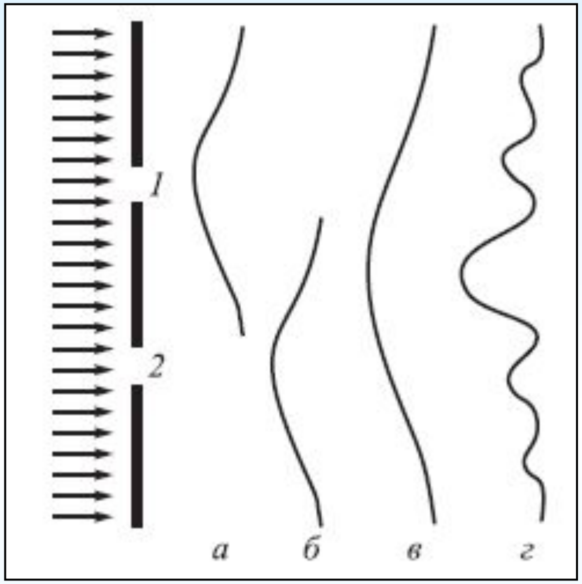


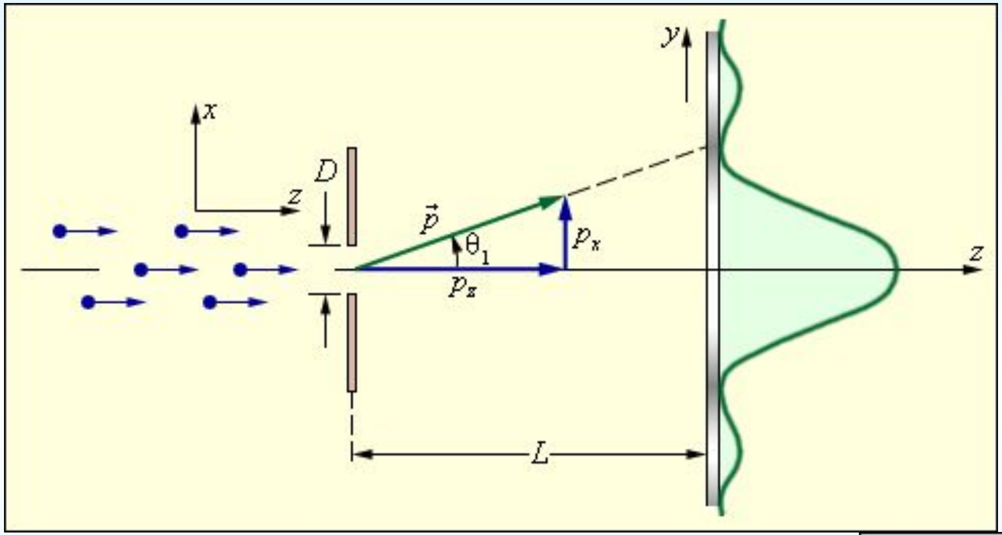
Густав Людвиг Герц 1887-1975

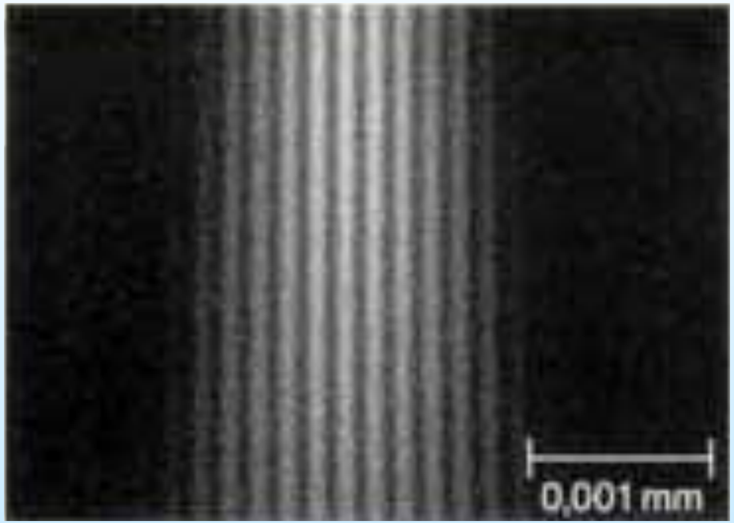
Ноб. премия 1925

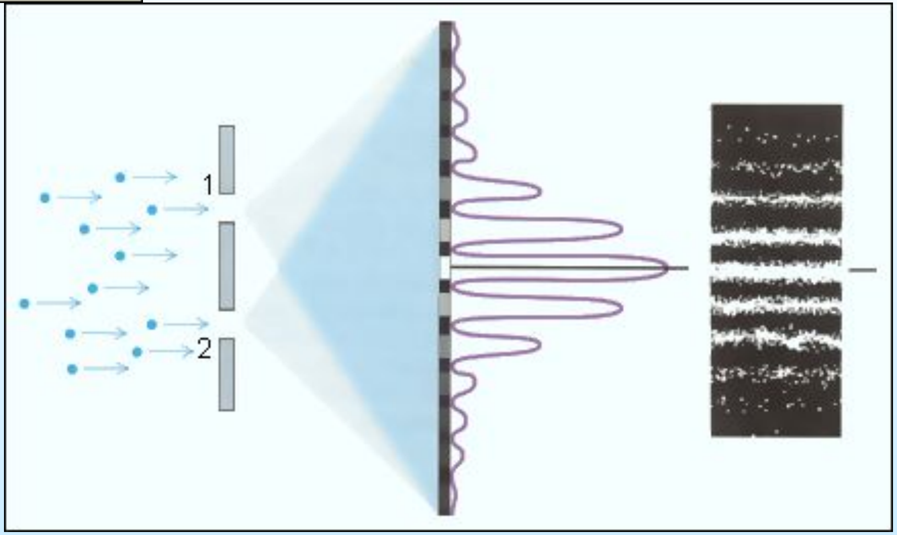
Прохождение электронов через одну и две щели

Поток электронов, разогнанный до определенной скорости в электрическом поле, проходит сквозь щель, за которой помещена фотопленка, позволяющая по степени ее почернения судить о распределении электронов в пространстве.









Гипотеза Луи де Бройля (1924)

Движение частицы можно представить как волновой процесс с длиной волны де Бройля:

$$\boxed{W = h\nu} \qquad \boxed{p = h\nu / c = h/\lambda} \longrightarrow \boxed{\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e \mathrm{v}}}$$

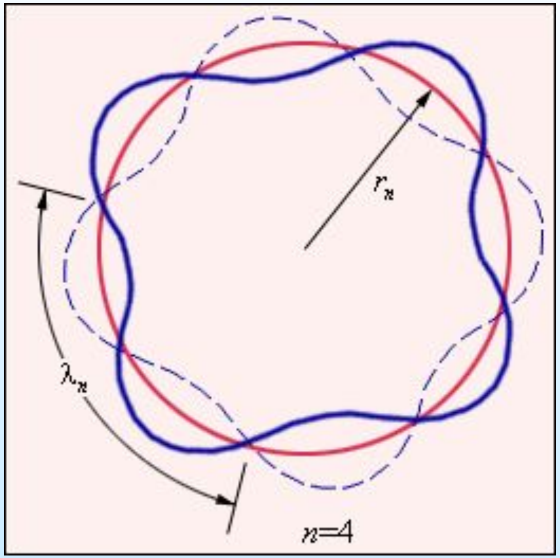
Луис Виктор Пьер Раймон, 7-й герцог де Бройли 1892-1987 Ноб. лаур. 1929

При обычных скоростях λ лежит в пределах 0,1-10 Å, т. е. в том же диапазоне, что и рентгеновские лучи.

Де Бройль предложил, что каждая орбита в атоме водорода соответствует волне, распространяющейся по окружности около ядра атома. Стационарная орбита возникает в том случае, когда волна непрерывно повторяет себя после каждого оборота вокруг ядра (возникает круговая стоячая волна).

Возможны только такие орбиты, на которых укладывается целое число волн де Бройля.

$$2\pi r_n = n\lambda = n\frac{h}{m_e \mathrm{v}_n} \longrightarrow \boxed{L_n = m_e \mathrm{v}_n r_n = n\frac{h}{2\pi}}$$



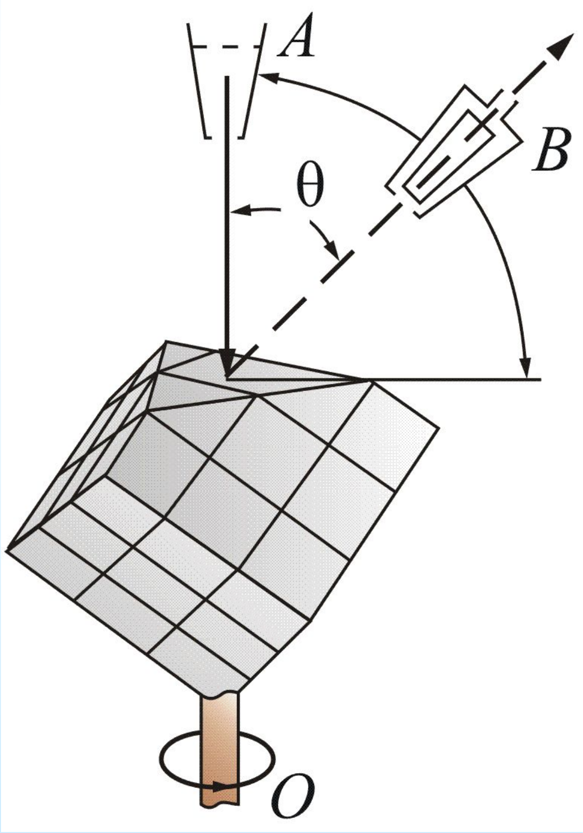
– получили правило квантования орбит Бора.

Опыт Дэвиссона и Джермера (1927)

Пучок электронов, отражающийся от кристалла никеля, (естественной дифракционной решетки), дал отчетливую дифракционную картину, подобную наблюдаемой для рентгеновского излучения.

По положению дифракционных максимумов была определена длина волны электронного пучка, совпавшая с рассчитанной по формуле де Бройля.

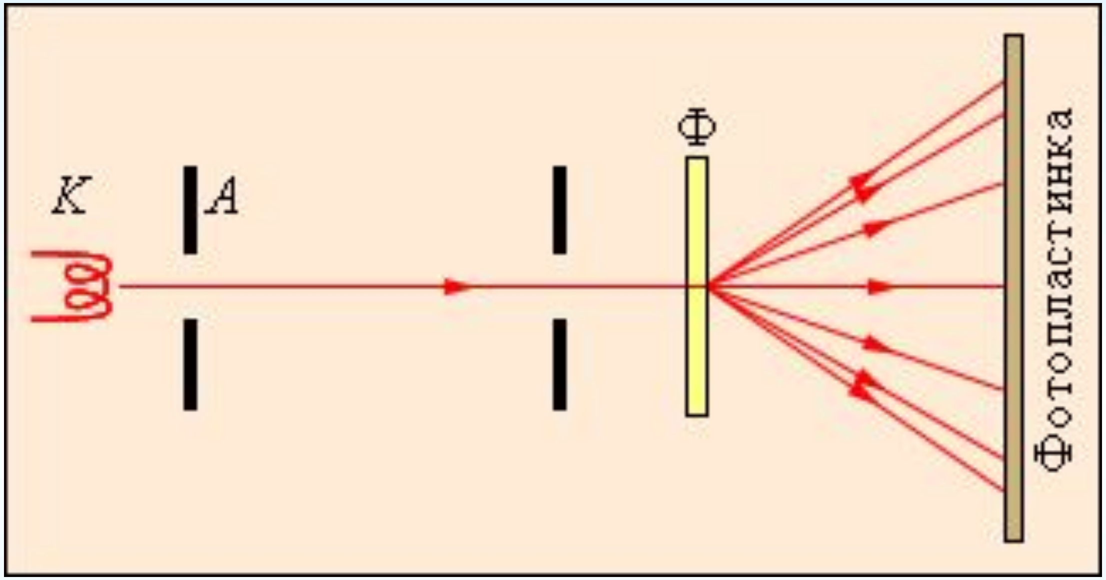
Клинтон Джозеф Дэвиссон
1881-1958
Ноб. лаур. 1937

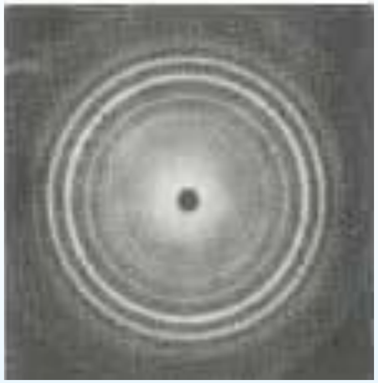


Лестер Хэлберт Джермер
1896-1971

Опыт Томсона-Тартаковского (*1928*)

Пучок электронов, прошедший через тонкую золотую поликристаллическую фольгу, давал классическую дифракционную картину.





Джордж Паджет Томсон
1892-1975
Ноб. лаур. 1937

Опыт Фабриканта (*1948*)

Поток электронов был настолько слабым, что через прибор единовременно могла проходить только одна частица. Опыт показал, что волновые свойства присущи не только большой совокупности (коллективу) частиц, но и каждому электрону в отдельности.

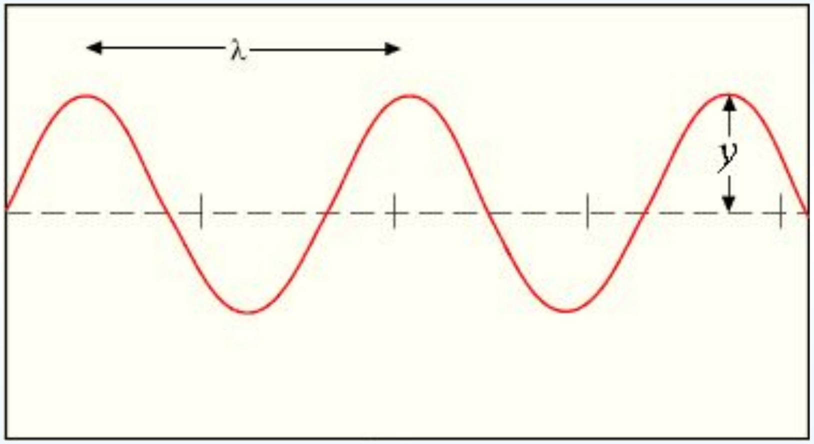
Валентин Александрович Фабрикант
1907-1991

Принцип неопределенности Гейзенберга (1913)

Микрочастица не может иметь одновременно и определенную координату (*x*, *y*, *z*), и определенную соответствующую проекцию импульса (p_x, p_y, p_z), причем неопределенности этих величин удовлетворяют условиям:

$$\Delta p_x \Delta x \geq h \qquad \Delta p_y \Delta y \geq h \qquad \Delta p_z \Delta z \geq h$$

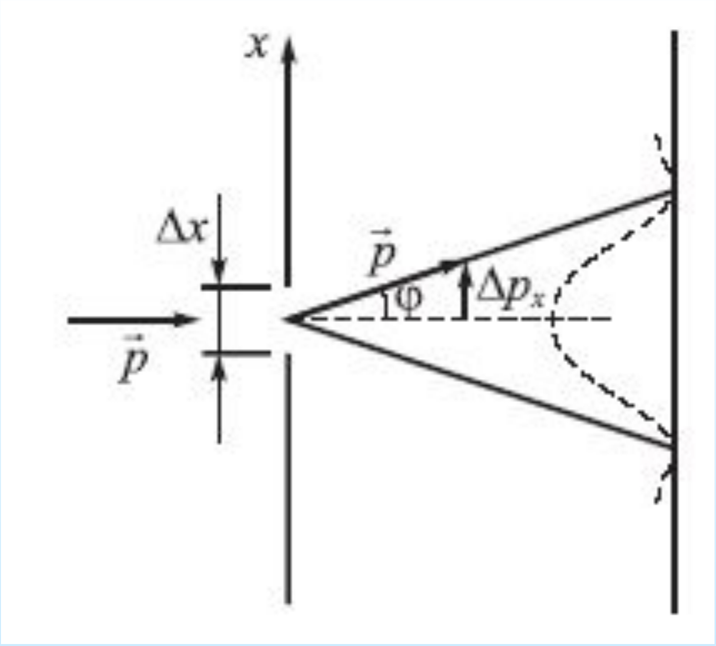
Вернер Карл Гейзенберг
1901-1976
Ноб. лаур.
1932



$$\Delta\lambda = 0 \rightarrow \Delta x = \infty$$

$$\Delta x = 0 \rightarrow \Delta\lambda = \infty$$

$$p = h\nu / c$$
$$p = h / \lambda$$



До прохождения щели: $\Delta x = \infty \qquad \Delta p_x = 0$

После прохождения щели: $\Delta x \neq 0$

$$\Delta p_x = p \sin\varphi \rightarrow k = 1 \qquad \sin\varphi = \frac{\lambda}{\Delta x}$$

$$\Delta p_x = p \sin\varphi = p\frac{\lambda}{\Delta x} \rightarrow \boxed{\Delta p_x \Delta x = p\lambda = h}$$

Частица вещества не материальная точка, а определенный объем, описываемый волновым пакетом.

Поскольку для микрочастицы нельзя одновременно точно задать и скорость, и координату, понятие траектории для нее становится приближенным !

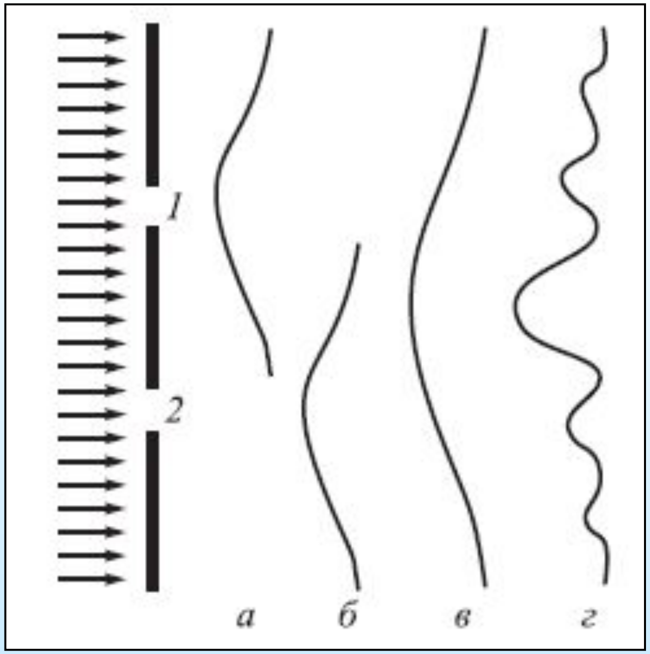
Вернер Карл Гейзенберг 1901-1976 Ноб. лаур. 1932

Пример: электрон, летящий в электронно-лучевой трубке длиной 10 см.
Пусть неопределенность импульса составляет 1%.

$$\Delta p = 0{,}01p \quad \longrightarrow \quad \Delta x = \frac{h}{\Delta p} = 100\frac{h}{p} = 100\lambda \approx 10^{-5}\ \text{см}$$

Область локализации электрона в атоме составляет весь его объем !

Конечно, вследствие его неделимости электрон может проявляться в любой точке атома, так что нужно говорить о вероятности его появления в том или ином месте.



Волновая функция (Борн, 1926)

Макс Борн
1882-1970
Ноб. лаур.
1954

Для описания движения микрочастицы, обладающей волновыми свойствами, не может быть использован способ классической механики, когда состояние частицы определяется заданием в любой момент времени ее пространственных координат и скорости (импульса).

Состояние частицы в квантовой механике описывается волновой функцией, зависящей от пространственных координат и времени.

$$\boxed{\Psi(x, y, z, t)}$$

С помощью математических операций над волновой функцией, находятся значения физических параметров частицы (энергия, импульс).

Вероятностный смысл волновой функции

Квадрат модуля волновой функции имеет смысл плотности вероятности, т.е. определяет вероятность нахождения частицы в данный момент времени в единичном объеме $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ в окрестности точки с координатами x, y, z .

Состояние микрочастицы полностью определяется волновой функцией. Частица может быть обнаружена в любой точке пространства, в которой волновая функция отлична от нуля.

$$\boxed{dP = |\Psi|^2 dV} \qquad P = \int_V |\Psi|^2 dV \quad \longrightarrow \quad P = \int_{V\to\infty} |\Psi|^2 dV = 1$$

Эрвин Рудольф Йозеф Александр Шрёдингер

1887-1961

Ноб. лаур. 1933

Уравнение Шредингера (1926)

Если силовые поля на частицу не действуют (т.е. ее потенциальная энергия остается постоянной во времени), то волновую функцию можно разложить на две части, зависящие только от времени или координат.

$$\boxed{\Psi(x, y, z, t) = f(t)\cdot\Psi(x, y, z)}$$

Применительно к таким стационарным состояниям уравнение Шредингера имеет вид:

$$\boxed{\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\Psi = 0}$$

Здесь *m* – масса частицы, *U* – потенциальная энергия, *E* – полная энергия частицы.

В одномерном случае:

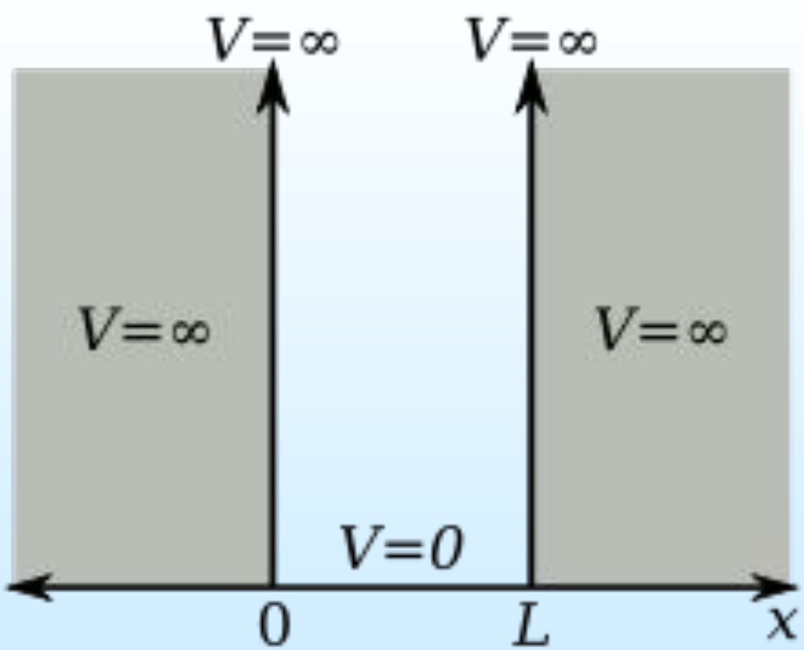
$$\boxed{\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\Psi = 0}$$

Движении частицы в одномерной потенциальной яме

Пусть электрон перемещается вдоль оси *OX* только в пределах интервала $0 < x < l$. Это значит что внутри интервала волновая функция отлична от нуля, а вне его равна нулю. Потенциальную энергию электрона можно отсчитывать от любого постоянного значения, которое удобно принять за нулевой. $U = 0$

Вне этого интервала электрона нет, поэтому его потенциальную энергию вне интервала следует считать бесконечно большой.

Такой интервал называют одномерной прямоугольной потенциальной ямой (ящиком) с бесконечно высокими стенками.



Уравнение Шредингера:

$$\boxed{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - \cancel{U})\Psi = 0}$$

Обозначим: $\omega_0^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E$

$$\boxed{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \omega_0^2 \Psi = 0}$$

Решение уравнения – гармоническая функция по координате:

$$\boxed{\Psi = \Psi_0 \cos(\omega_0 x + \varphi_0)}$$

Значения $\Psi_0, \omega_0, \varphi_0, E$ находятся из граничных условий:

1) При $x = 0 \;\Rightarrow\; \Psi = 0 \;:\; 0 = \Psi_0 \cos(0 + \varphi_0) = \Psi_0 \cos\varphi_0$

$$\rightarrow \cos\varphi_0 = 0 \rightarrow \boxed{\varphi_0 = \pi / 2}$$

2) При $x = l \;\Rightarrow\; \Psi = 0 \;:\; 0 = \Psi_0 \cos(\omega_0 l + \pi / 2)$

$$\rightarrow \cos\left(\omega_0 l + \frac{\pi}{2}\right) = 0 \rightarrow \omega_0 l + \frac{\pi}{2} = (2n+1)\frac{\pi}{2} \rightarrow \boxed{\omega_0 = \frac{n\pi}{l}}$$

Здесь *n* – целое число $n = 1, 2, 3, \ldots \quad n \neq 0$

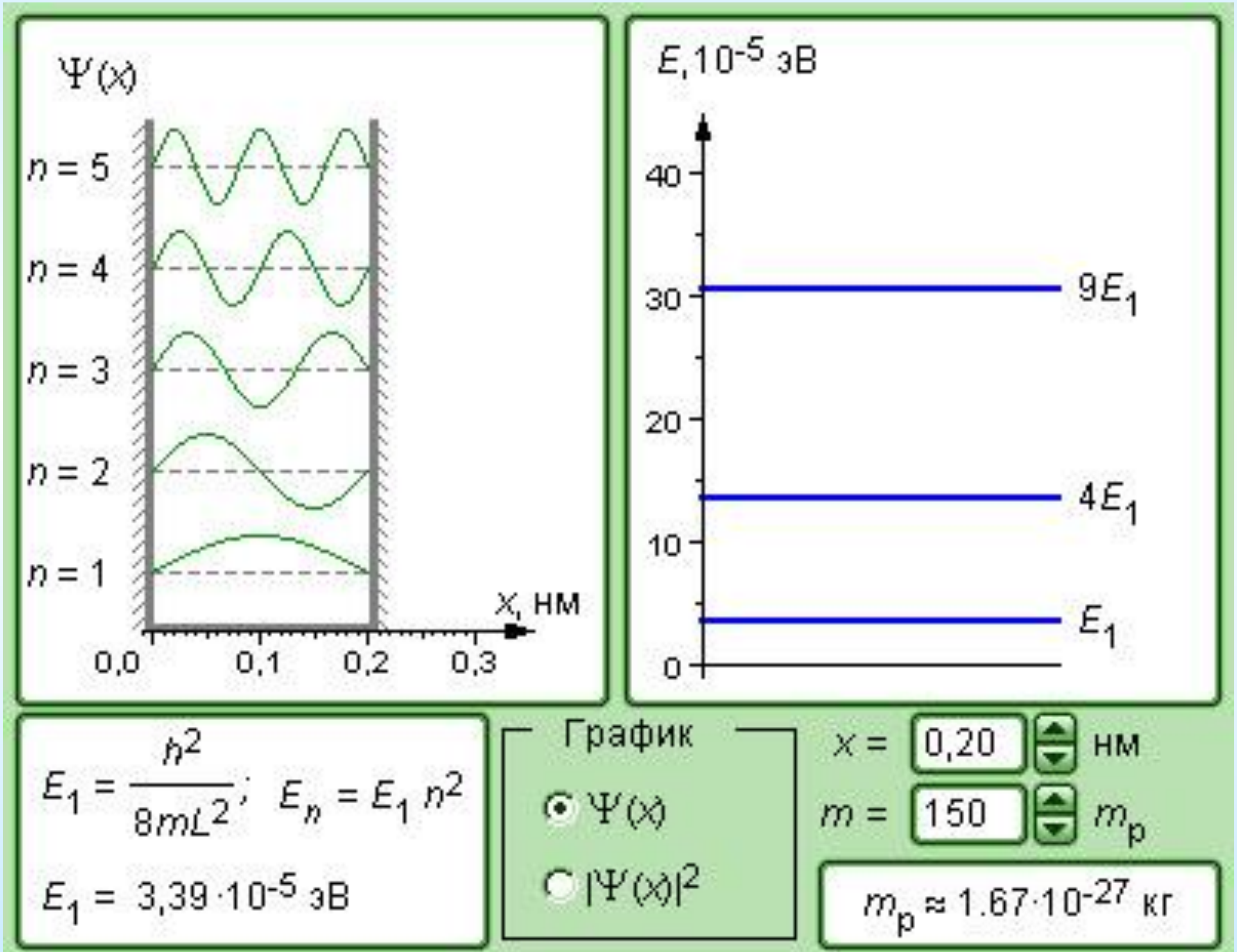
иначе $\Psi = 0$ при любых x, т.е. электрон в ящике отсутствует !

Вспомним: $\omega_0^2 = \dfrac{8\pi^2 m}{h^2} E \rightarrow E = \dfrac{\omega_0^2 h^2}{8\pi^2 m} = \dfrac{n^2\pi^2}{l^2}\dfrac{h^2}{8\pi^2 m} = \dfrac{n^2}{l^2}\dfrac{h^2}{8m}$

$$\rightarrow \boxed{E_n = \left(\frac{h^2}{8ml^2}\right) n^2} \qquad \boxed{\Psi = \Psi_0 \cos\left(\frac{n\pi}{l}x + \frac{\pi}{2}\right) = \Psi_0 \cos\pi\left(\frac{n}{l}x + \frac{1}{2}\right)}$$

$$E_n = \left(\frac{h^2}{8ml^2}\right)n^2$$

$$\Psi = \Psi_0 \cos\left(\frac{n\pi}{l}x + \frac{\pi}{2}\right) = \Psi_0 \cos\pi\left(\frac{n}{l}x + \frac{1}{2}\right)$$



Электрон в атоме водорода

В атоме потенциальная энергия:

$$U = -\frac{Ze^2}{r}$$

Уравнение Шредингера:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{Ze^2}{r})\Psi = 0$$

$$\Rightarrow \quad E_n = -\left(\frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right)\frac{1}{n^2}$$