

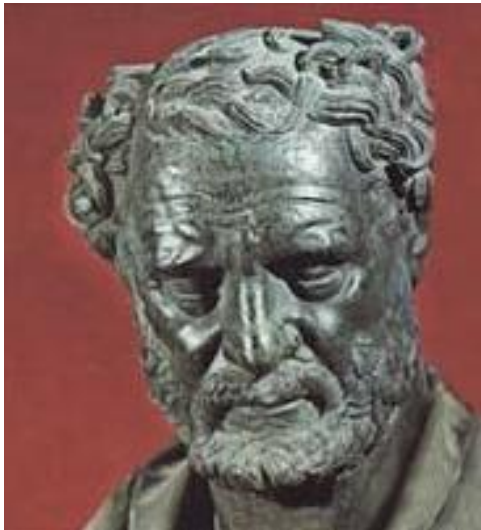
ЛЕКЦИЯ № 14

ЭЛЕМЕНТЫ АТОМНОЙ ФИЗИКИ

Атом – наименьшая часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств.

Представление об атомах как мельчайших неделимых частицах вещества возникло в античные времена (Демокрит, Эпикур, Лукреций, 450 г. до н.э.: др.-греч. ἄτομος — неделимый).

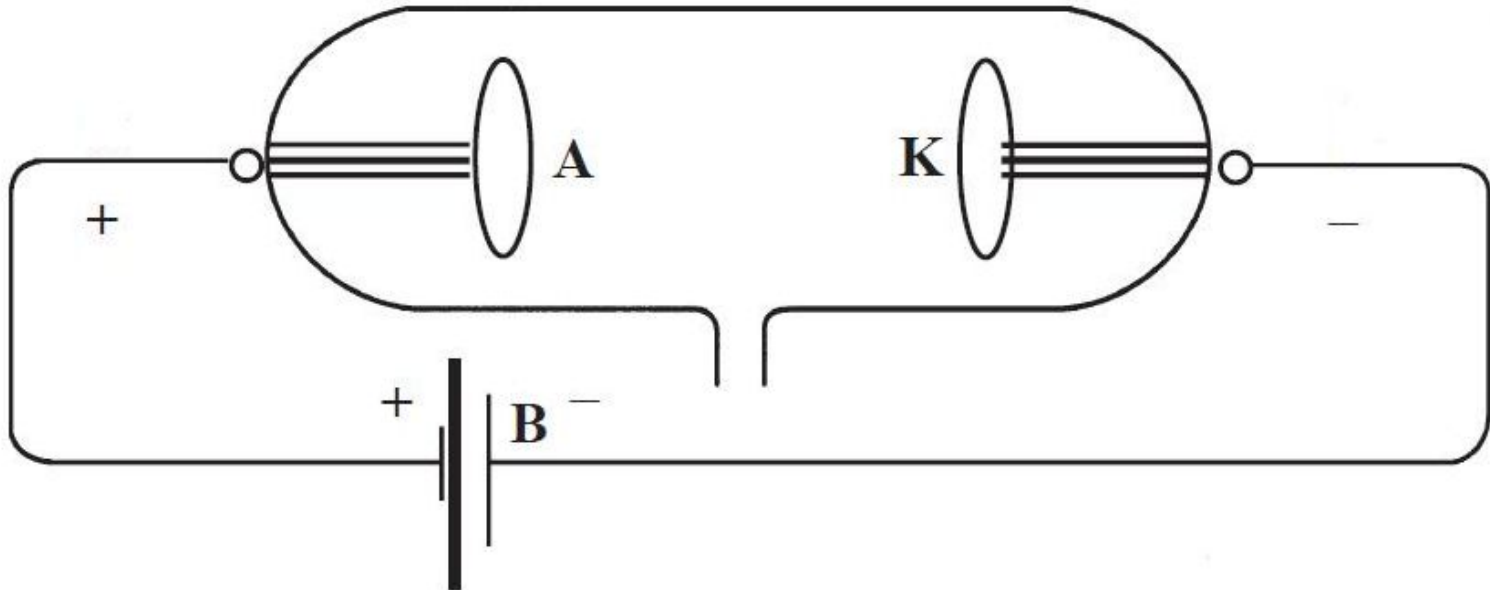
В начале XIX гипотеза об атомах получила эмпирическую поддержку благодаря работам итальянского физика и химика Амедео Авогадро (закон Авогадро, метод определения молекулярного и атомного веса, 1811 г.) и английского химика и физика Джона Дальтона (газовые законы, таблица атомных весов, 1803 г.).



Катодные лучи

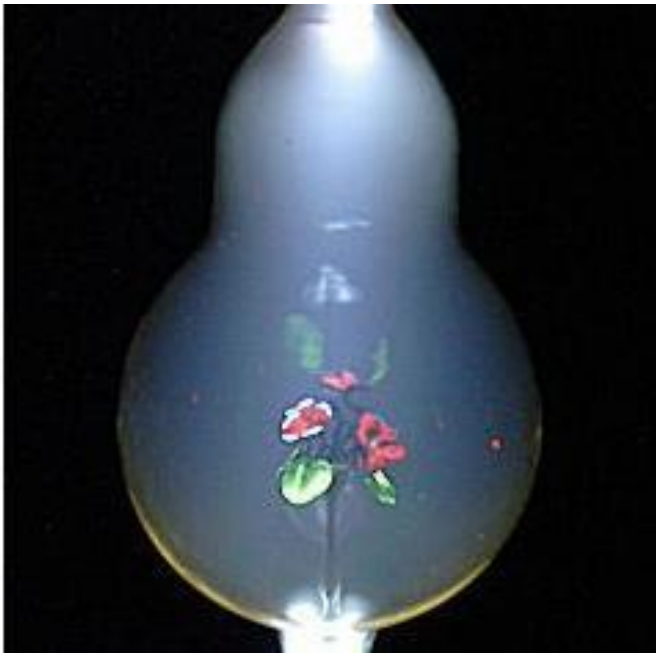
Катодные лучи открыты немецким физиком Юлиусом Плюккером, 1859 г.

Простейший аппарат - герметичная стеклянная трубка, заполненная разреженным газом, в которую с двух сторон впаяно по электроду: с одной стороны *катод*, подключенный к отрицательному полюсу электрической батареи; с другой — *анод*, подключенный к положительному полюсу.



Катодные лучи

При подаче на катодно-анодную пару высокого напряжения разреженный газ в трубке начинает светиться, причем при низких напряжениях свечение наблюдается лишь в области катода, а при повышении напряжения — внутри всей трубки; однако при откачивании газа из трубки, начиная с какого-то момента, свечение исчезает уже в области катода, сохраняясь около анода. Это свечение и было названо *катодными лучами*.



К концу 1880-х годов существовало два взгляда на природу катодных лучей.

Физики немецкой школы: катодные лучи – это волны, подобные свету.

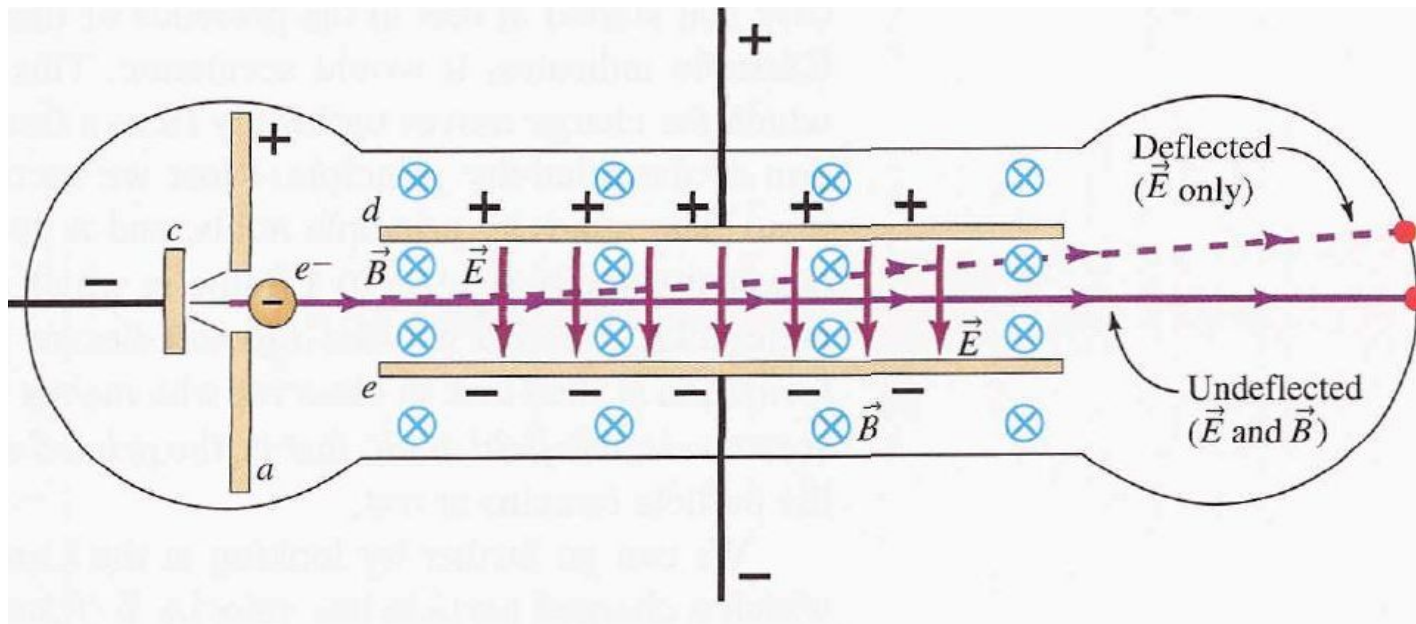
Английские физики: катодные лучи состоят из ионизированных молекул или атомов газа.

Эксперимент Томсона (английский физик Джозеф Томсон, 1897 г. Нобелевская премия по физике, 1906 г.)

Томсон исследовал отклонение катодных лучей в электрическом и магнитном полях.

Результаты исследований:

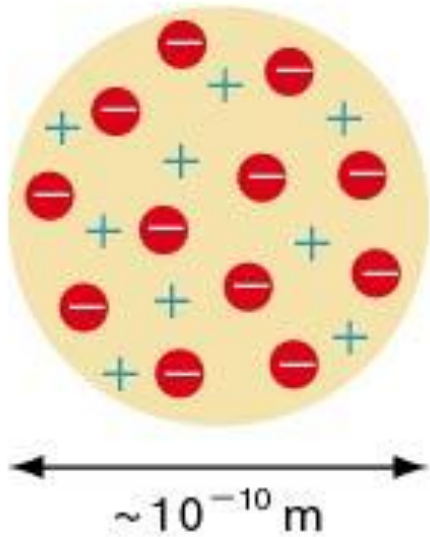
- 1) Катодные лучи состоят из частиц, движущихся со скоростью гораздо меньшей скорости света.
- 2) Частицы обладают электрическим зарядом и массой.
- 3) Если предположить, что заряд частиц равен элементарному заряду, то масса частиц примерно в две тысячи раз меньше массы атома водорода.
- 4) Частицы должны входить в состав вещества, а следовательно и в состав атомов.



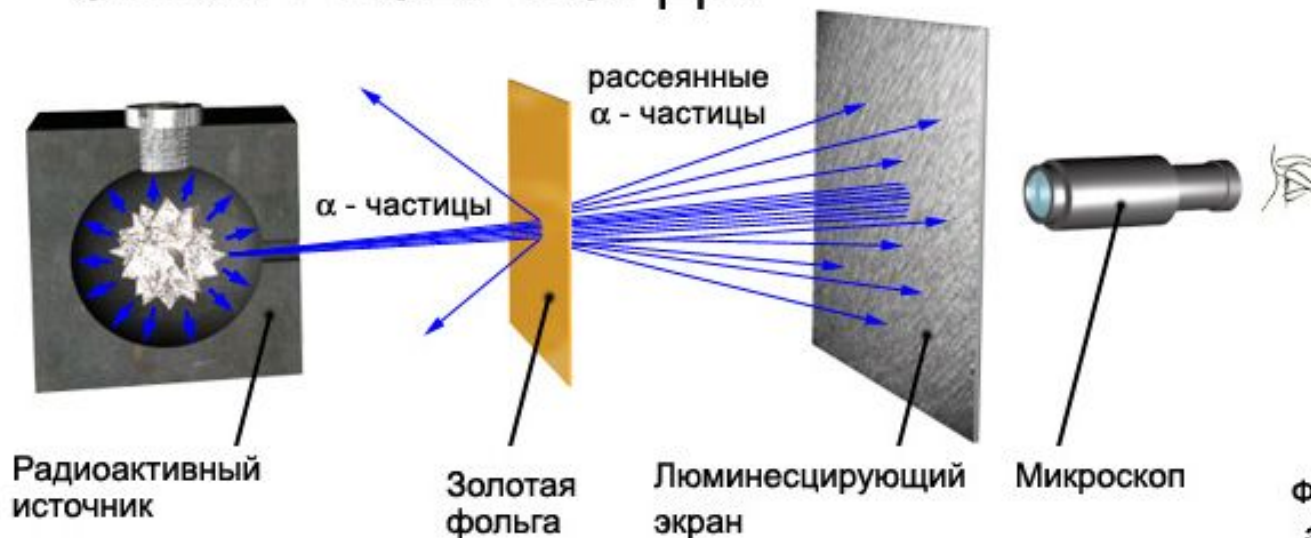
Модель атома Томсона

Джозеф Томсон (1903 г.): атом — положительно заряженный шар размером $\sim 10^{-10}$ м, внутри которого около своих положений равновесия колеблются электроны.

Thomson's atomic model



ОПЫТ РЕЗЕРФОРДА



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

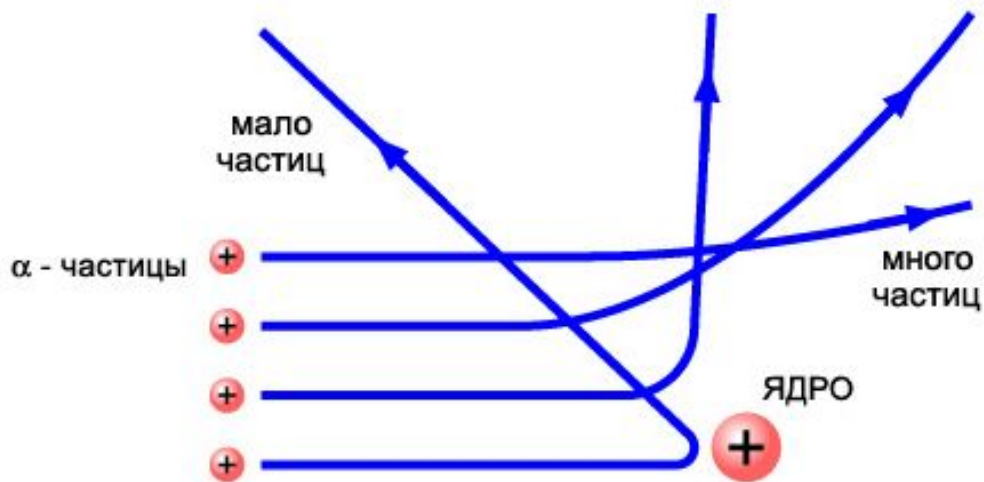
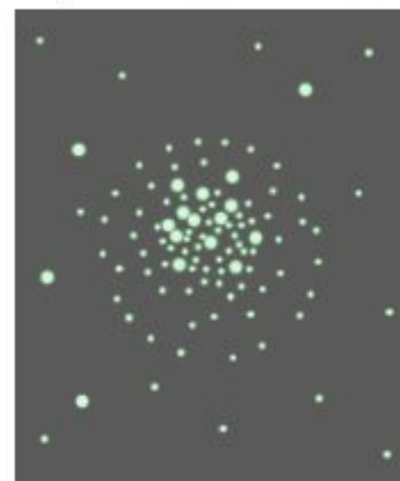


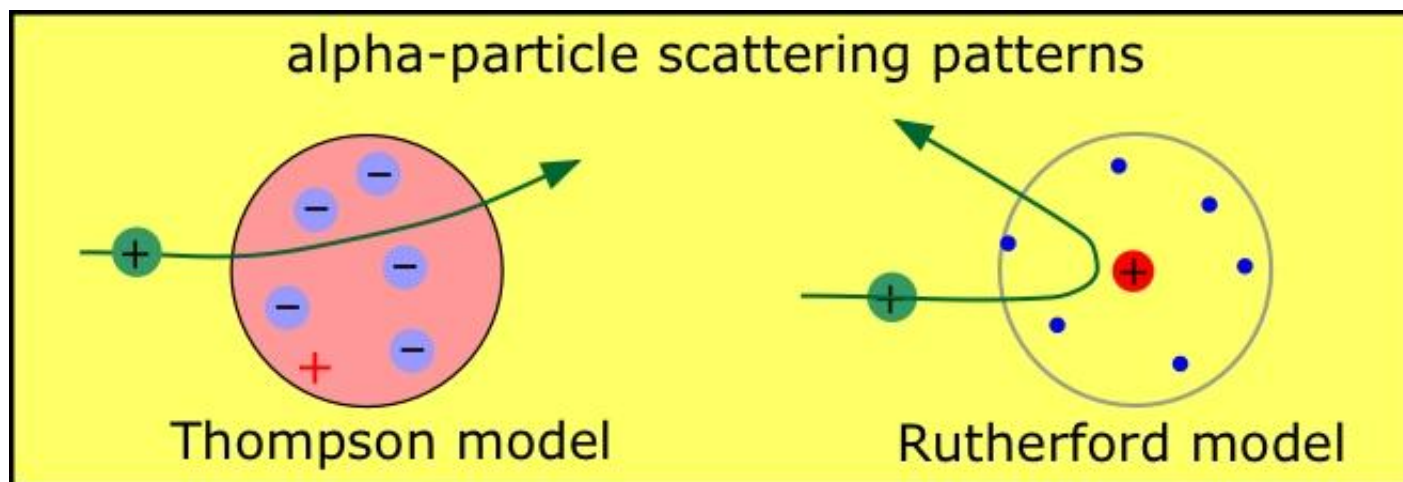
СХЕМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α - ЧАСТИЦ С ЯДРОМ



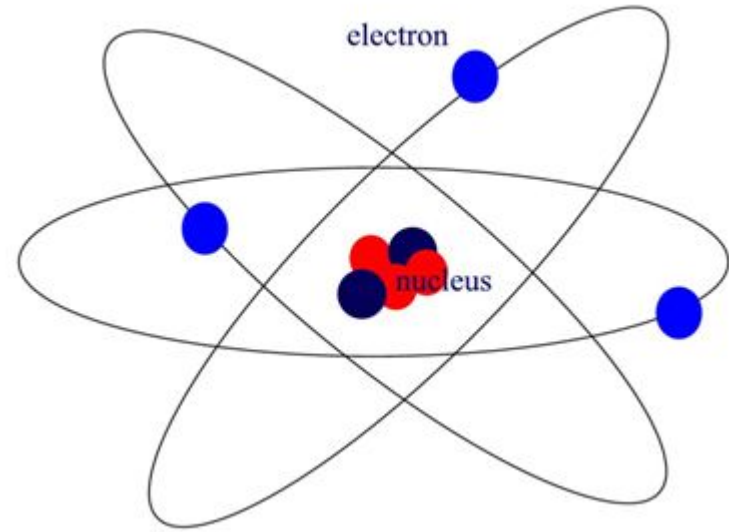
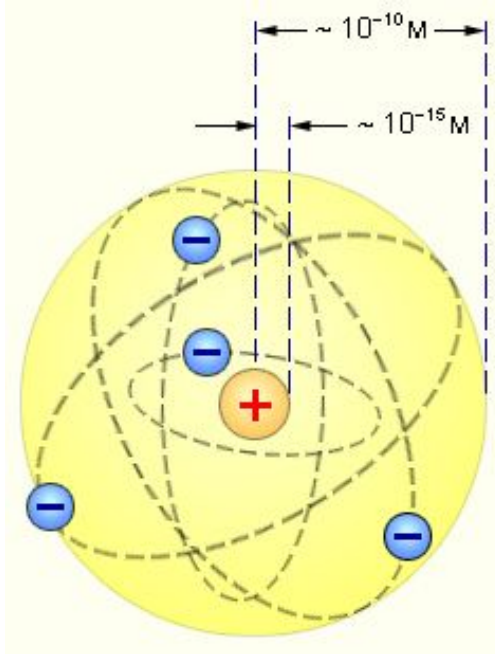
Каждая вспышка вызывается ударом α - частицы об экран

Опыты Резерфорда (1906-1911 г.г.) показали, что при прохождении через плёнки толщиной в несколько тысяч межатомных расстояний некоторые α -частицы (не более одной на 20000 падающих) резко изменяют направление своего движения, в то время как подавляющее большинство α -частиц почти не отклоняется от своего пути.

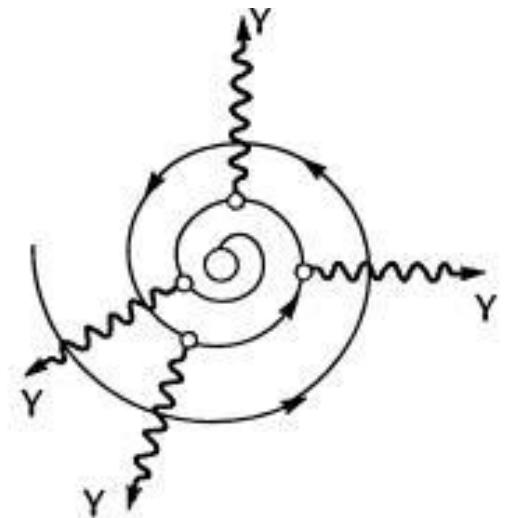
Резерфорд пришёл к выводу, что резкие отклонения α -частиц можно объяснить только тем, что основная масса материи не распределена равномерно по объёму вещества, а сконцентрирована в отдельных прочных ядрах - сгустках, разделённых большими (по сравнению с размерами самих ядер) промежутками пустого или почти пустого пространства.



Эрнест Резерфорд (1911 г.) - «планетарная модель»: атом состоит из положительно заряженного массивного ядра размером $\sim 10^{-15}$ м, вокруг которого по замкнутым орбитам размером $\sim 10^{-10}$ м вращаются электроны.



Основная трудность модели атома Резерфорда: вращающиеся вокруг ядра электроны, как и любые электрически заряженные частицы, движущиеся с ускорением, должны испускать Электромагнитное излучение и вследствие этого непрерывно терять энергию.

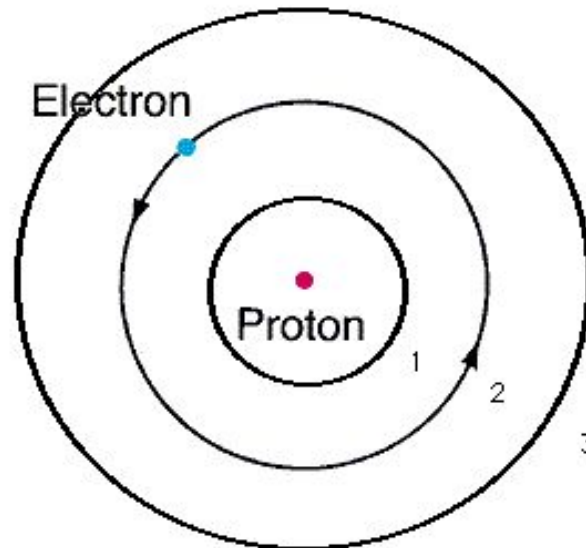


Постулаты Бора (датский физик Нильс Бор, 1913 г.)

1. Постулат стационарных состояний: в атоме существует набор стационарных состояний, находясь в которых атом не испускает электромагнитное излучение. Стационарным состояниям соответствуют стационарные орбиты, по которым вращаются электроны без излучения энергии.

2. Правило квантования орбит: в стационарном состоянии атома электрон, движущийся по круговой орбите, имеет дискретные (квантованные) значения момента импульса, удовлетворяющие условию

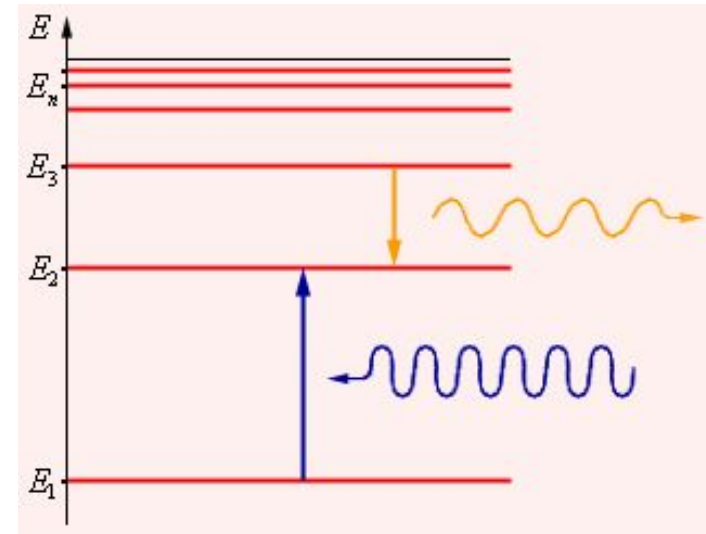
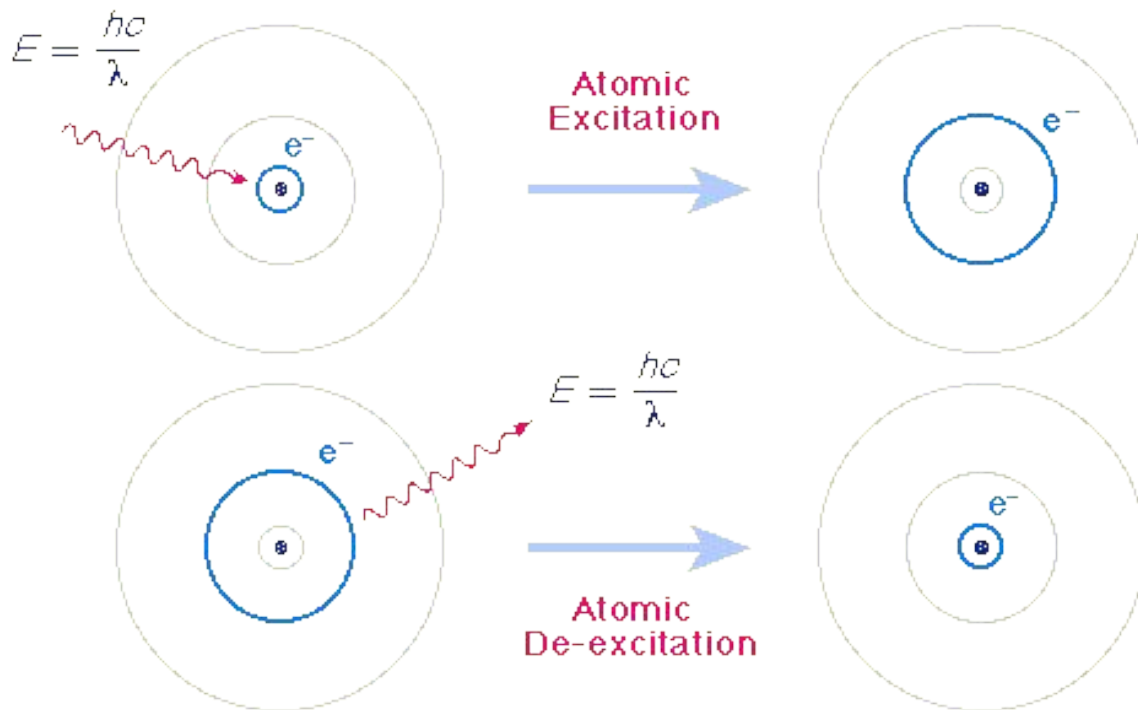
$$m_e v r_n = n \frac{h}{2\pi} = n \hbar \quad (n=1,2, \dots - \text{номер орбиты}) \quad (14.1)$$



Постулаты Бора (датский физик Нильс Бор, 1913 г.)

3. Правило частот: при переходе атома из одного стационарного состояния в другое испускается или поглощается один фотон. Энергия фотона равна разности энергий в двух состояниях атома

$$E_{n_1} - E_{n_2} = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (14.2)$$



Экспериментальная проверка постулатов Бора

Объяснение закономерностей в спектре атома водорода

Простейший из атомов, атом водорода явился своеобразным тест-объектом для теории Бора. Ко времени создания теории Бора атом водорода был хорошо изучен экспериментально. Он содержит единственный электрон. Ядром атома является протон – положительно заряженная частица, заряд которой равен по модулю заряду электрона, а масса в 1836 раз превышает массу электрона.

Рассчитать частоту спектральных линий атома водорода позволяет формула Ридберга, полученная автором эмпирическим путем:

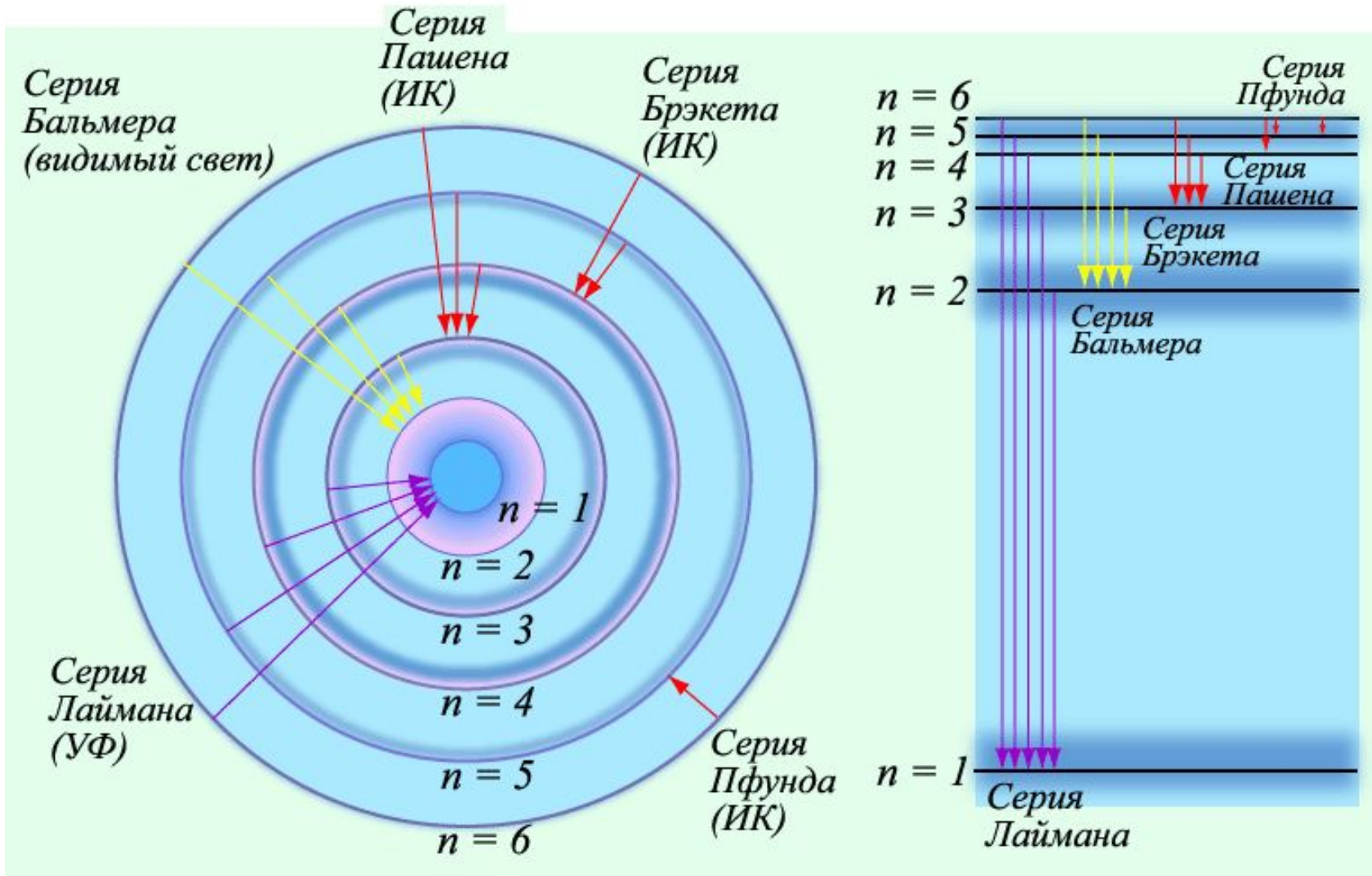
$$f = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) , \quad (14.3)$$

Используя второй постулат и законы классической физики, Бор получил следующую формулу для энергии электрона, находящегося на n -ой орбите:

$$E_n = - \left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right) . \quad (14.4)$$

Подстановка (14.4) в (14.2) дает формулу Ридберга.

Объяснение закономерностей в спектре атома водорода

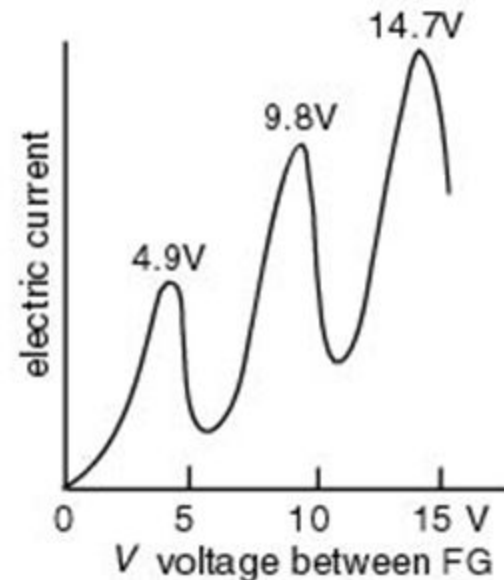
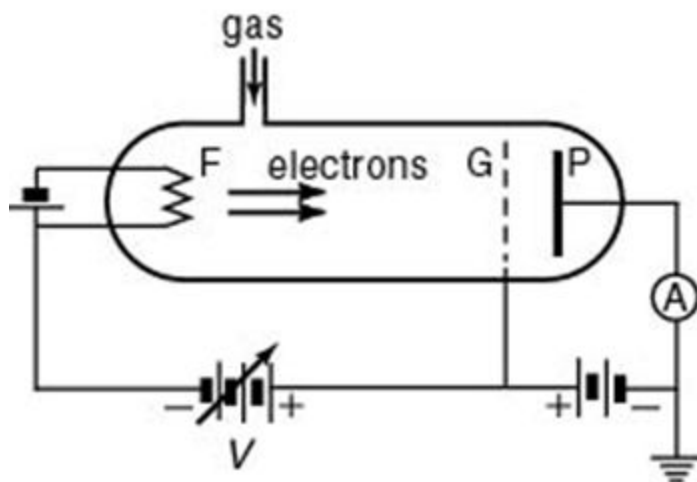


Н.Бор был удостоен Нобелевской премии в 1922 г. за объяснение спектра водорода.

Опыт Франка и Герца

(немецкие физики Джеймс Франк и Густав Герц, 1914 г., Нобелевская премия по физике 1925 г.)

Суть эксперимента: Электроны испускаются нагретым катодом **F** и ускоряются по направлению к положительной сетке **G**. Электроны, пролетающие сквозь отверстия в сетке, могут достичь коллектора **P**, что приводит к появлению тока в цепи, если кинетической энергии электронов достаточно для того, чтобы преодолеть небольшое запирающее напряжение $V_c = 0,5$ В. Трубка заполнена парами ртути под небольшим давлением. Измеряется ток коллектора в зависимости от напряжения V . Если V увеличивается от нуля, то ток увеличивается до тех пор пока не будет достигнуто некоторое критическое значение, при котором ток внезапно уменьшается. При дальнейшем увеличении V ток снова начинает возрастать.

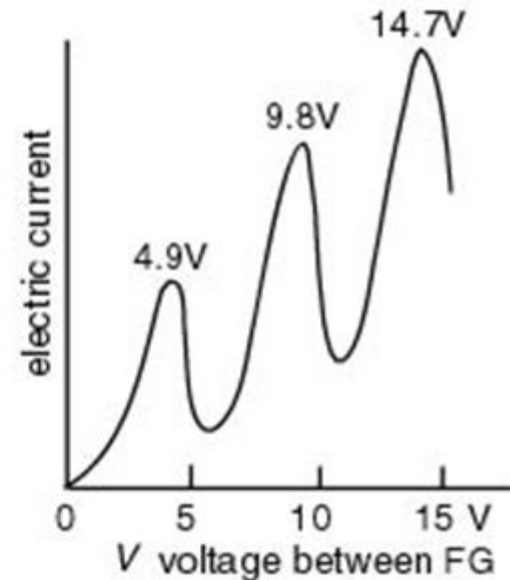
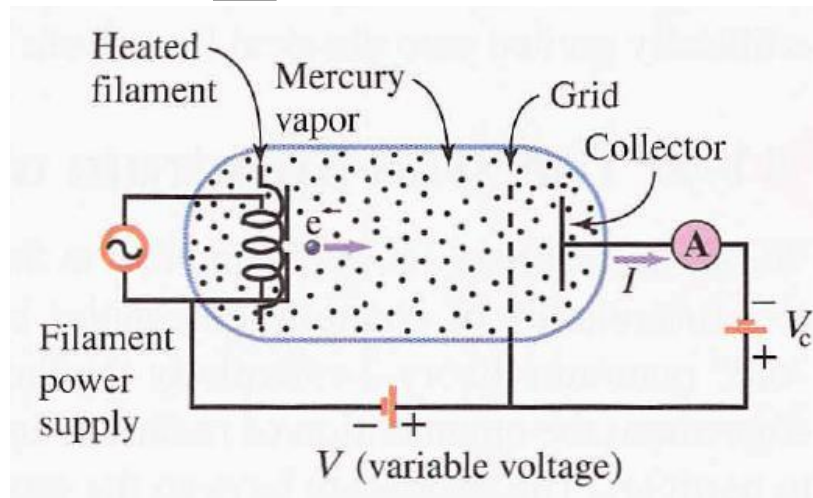


Опыт Франка и Герца

Объяснение эксперимента: В случае ртути первое возбужденное состояние ее атомов находится примерно на 4,9 эВ выше основного состояния. Электроны с меньшей энергией, чем 4,9 эВ соударяются с атомами ртути упруго и не теряют при этом энергию. Однако, если электроны приобретут энергию большую, чем 4,9 эВ, то они могут испытывать неупругие столкновения, теряя при этом 4,9 эВ. Если столкновение происходит вблизи сетки, то электроны не успевают приобрести достаточную энергию для преодоления запирающего напряжения V_c и не попадают на коллектор. По этой причине ток уменьшается. Если такое объяснение справедливо, то атомы ртути, переведенные в возбужденное состояние, расположенное на 4,9 эВ выше основного состояния, должны вернуться в основное состояние, испустив электромагнитное излучение с длиной волны

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 0,253 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

В спектре ртути линия, соответствующая этой длине волны, появляется при напряжении $V = 4,9 \text{ В}$; при меньших напряжениях линия отсутствует.



Гипотеза де Бройля (Нобелевская премия по физике, 1929 г.)

Для того, чтобы объяснить постулаты Бора, французский физик Луи де Бройль (1924 г.) выдвинул следующую гипотезу: корпускулярно-волновой дуализм не является особенностью только оптических явлений; любая частица (в том числе и электрон) одновременно является носителем как корпускулярных, так и волновых свойств.

Математическим выражением гипотезы де Бройля является то, что квантовой частице приписывается длина волны де Бройля:

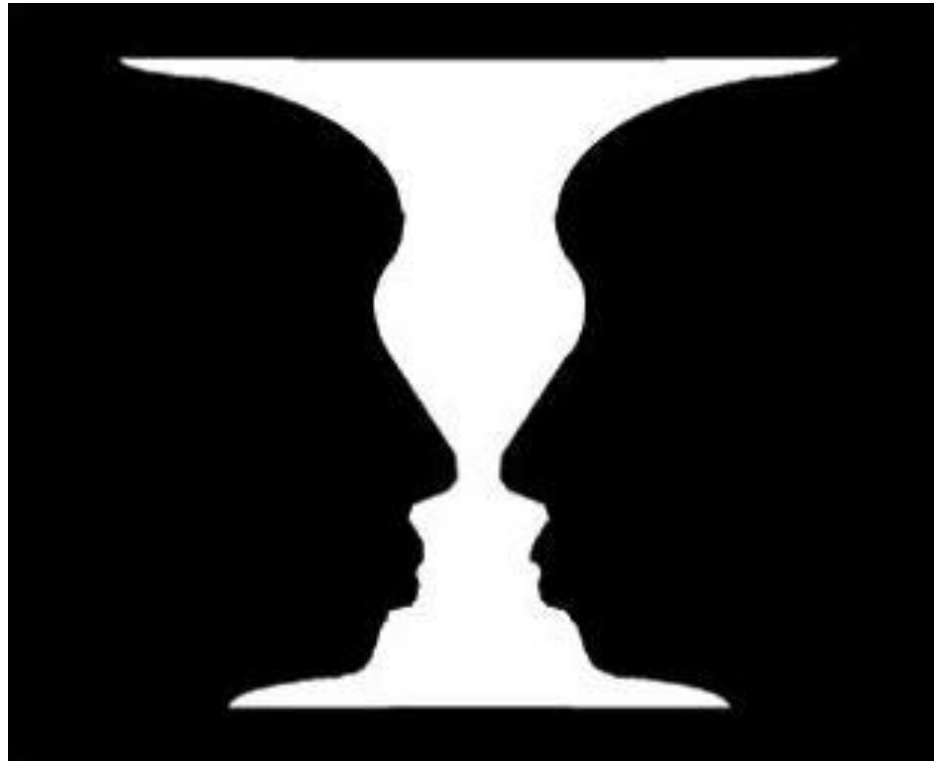
$$\lambda = h/p = h/(mv) \quad , \quad (14.5)$$

где $h=6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; p - импульс частицы.

Гипотеза де Бройля

В классическом представлении все окружающие нас объекты делятся на два типа: это либо волны, либо частицы. Принципиальное отличие волн от частиц заключается в том, что волна, как бы размазана в пространстве, в то время как применительно к классической частице мы всегда, по крайней мере, в принципе, можем указать ее точное местоположение.

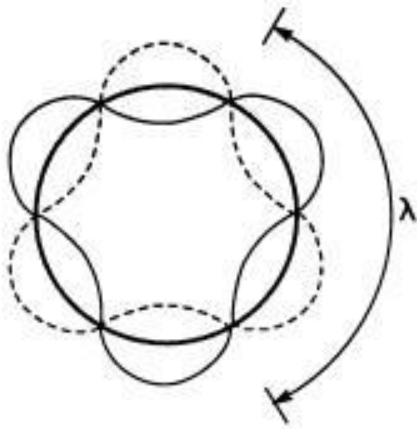
В квантовом мире главенствует принцип дуализма:



Гипотеза де Бройля


Соотношение (14.5) позволяет дать физическую интерпретацию боровского правила квантования момента импульса электрона в атоме водорода: это правило эквивалентно условию для стоячих волн: на длине волны окружности, соответствующей орбите электрона в атоме должно укладываться целое число длин волн:


$$2\pi r = \frac{nh}{mv} = \frac{nh}{p} = n\lambda \quad . \quad (14.6)$$



For a hydrogen atom:

Electron wave resonance

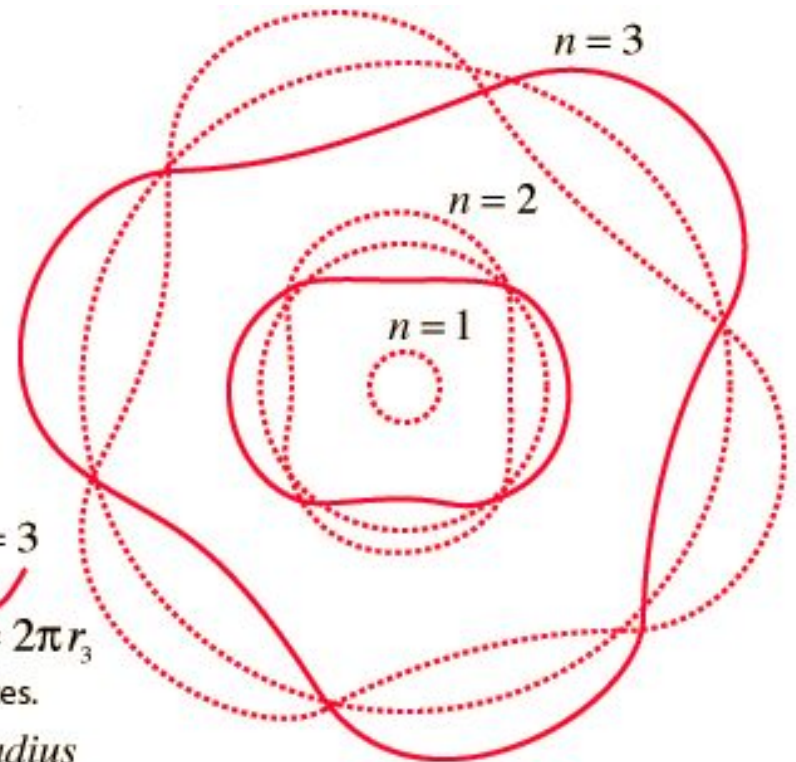
$n = 1$
 $\lambda_1 = 2\pi r_1 = 6.28a_0$

$n = 2$
 $2\lambda_2 = 2\pi r_2$
 $\lambda_2 = 12.57a_0$

$n = 3$
 $3\lambda_3 = 2\pi r_3$
 $\lambda_3 = 18.85a_0$

Wavelengths for hydrogen states.

$a_0 = 0.0529\text{nm} = \text{Bohr radius}$

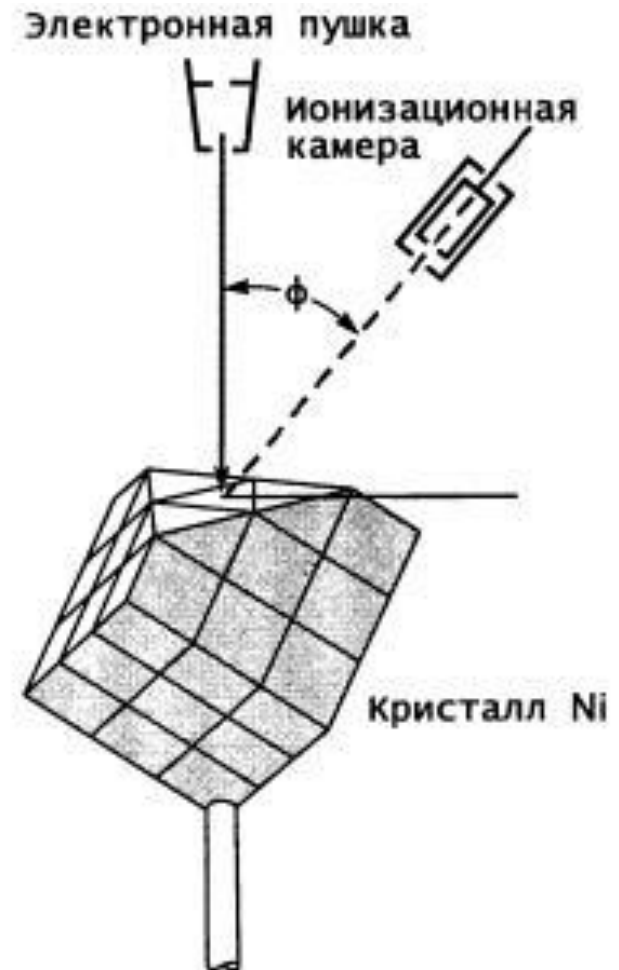


Эксперимент Дэвиссона-Джермера

(американские физики Клинтон Дэвиссон и Лестер Джермер , 1927 г.
Нобелевская премия 1937 г.)

Электроны с низкой энергией ($E=54$ кэВ) рассеиваются на угол φ кристаллом никеля и регистрируются ионизационной камерой.

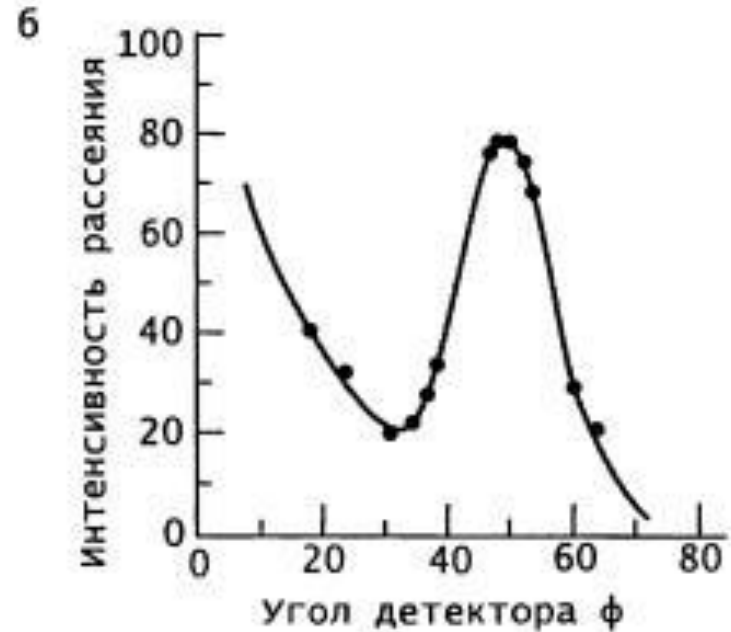
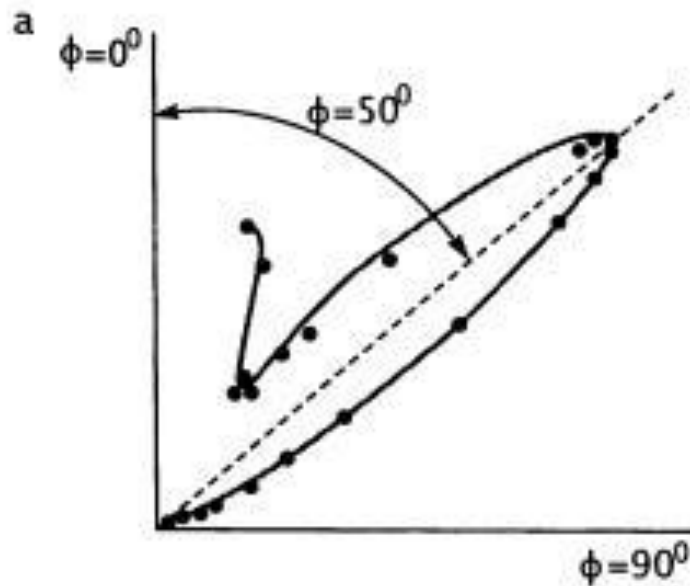
Кинетическую энергию электронов можно изменять, меняя ускоряющее напряжение электронной пушки .



Эксперимент Дэвиссона-Джермера

Экспериментальные данные:

Угловая зависимость интенсивности рассеяния электронов с энергией $E=54$ кэВ



Рассеяние имеет резкий максимум для угла $\phi=50^\circ$.

Эксперимент Дэвиссона-Джермера

Объяснение: Кристаллическая решетка никеля при рассеянии на ней пучка электронов играет роль дифракционной решетки. Условие конструктивной интерференции в данном случае имеет вид

$$n\lambda = D \sin \phi \quad . \quad (14.7)$$

Для никеля расстояние

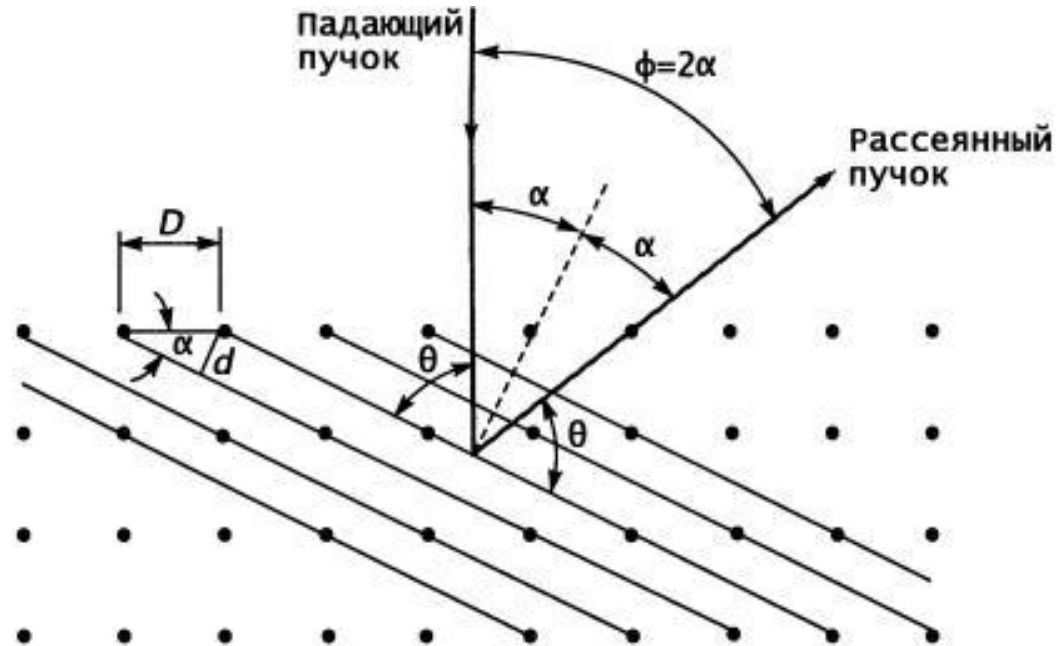
$D=0,215$ нм.

Из соотношения (14.7) при

$n=1$ и $\phi= 50^\circ$ Дэвиссон и

Джермер получили длину

волны $\lambda=0,165$ нм.



Соотношение де Бройля для электронов с энергией $E=54$ кэВ дает значение для длины волны

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = 0,167 \text{ нм.}$$

Принцип неопределенности Гейзенберга

Другим выражением корпускулярно-волнового дуализма квантовых частиц является принцип неопределенности Гейзенберга (немецкий физик Вернер Гейзенберг, 1927 г.), в частности, утверждающий, что любая квантовая частица не может находиться в состояниях, в которых ее координаты и импульс одновременно принимают определенные точные значения.

Например, для координаты частицы и проекции импульса частицы на ось соотношение неопределенностей имеет вид

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar \quad . \quad (14.8)$$

где Δx - неопределенность значения координаты x частицы; Δp_x - неопределенность проекции импульса частицы на ось x .

Отсюда следует, что одновременно точно измерить координату частицы и соответствующую проекцию импульса невозможно: чем меньше погрешность измерения координаты, тем больше погрешность измерения импульса:

$$\Delta p_x \geq \hbar / \Delta x \quad . \quad (14.9)$$

Принцип неопределенности Гейзенберга

Другая формулировка соотношения неопределенностей касается энергии и времени и имеет вид

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar , \quad (14.10)$$

где ΔE - неопределенность энергии некоторого состояния физической системы; Δt - промежуток времени, в течение которого это состояние существует.

Из соотношения (14.10) следует, что, если физическая система (объект измерения) находится в стационарном состоянии, то энергию системы даже в этом состоянии можно измерить лишь с точностью, не превышающей

$$\hbar / \Delta t ,$$

где Δt - длительность измерения.

Причина – во взаимодействии физической системы с измерительным прибором и соотношение неопределенностей применительно к данному случаю означает, что энергию взаимодействия между измерительным прибором и исследуемой системой можно учесть лишь с точностью до

$$\hbar / \Delta t .$$

Принцип дополнительности Бора

Другим квантово-механическим принципом, также отражающим процесс взаимодействия измерительного прибора (макрообъект) и квантовой частицы (микрообъект) является принцип дополнительности Бора (датский физик Нильс Бор, 1927 г.), согласно которому получение экспериментальной информации об одних физических величинах, описывающих микрообъект, неизбежно связано с потерей информации о некоторых других величинах, дополнительных к первым.

Такими дополнительными друг к другу величинами являются координата частицы и ее импульс, направление и величина момента импульса, кинетическая и потенциальная энергии, напряженность электрического поля в данной точке и число фотонов.

Уравнение Шредингера (немецкий физик Эрвин Шредингер, 1926 г., Нобелевская премия по физике, 1933 г.)

Успешное описание дифракции электронов и других частиц с помощью соотношения де Бройля, а также тот факт, что обычные стоячие волны связаны с дискретным набором частот, подсказали мысль о развитии волновой теории электронов по аналогии с волновой теорией света.

Уравнение Шредингера играет роль законов Ньютона и закона сохранения энергии в классической механике, так как позволяет предсказать будущее поведение динамической системы. Но описать будущее состояние динамической системы (например, электрона) уравнение Шредингера может лишь с некоторой вероятностью, т.к. в отличие от законов классической физики в уравнение Шредингера входит не функция, описывающая положение частицы, а функция, имеющая вероятностный смысл.

Волновая функция, Ψ -функция - это функция, входящая в уравнение Шредингера и определяющая плотность вероятности нахождения частицы в данной точке пространства в данный момент времени.

Статистическая интерпретация волновой функции была дана немецким физиком Максом Борном, 1926 г. (Нобелевская премия по физике, 1954 г.).

Временное уравнение Шредингера, описывающее зависимость от времени волновой функции частицы в силовом поле $U(\mathbf{r})$:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U\Psi \quad , \quad (14.11)$$

где i – мнимая единица; $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с - постоянная Планка, m и U – масса и потенциальная энергия частицы.

В состоянии с определенной энергией E (стационарном состоянии) волновая функция имеет вид

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) . \quad (14.12)$$

Стационарное уравнение Шредингера, описывающее поведение пространственной части волновой функции частицы, находящейся в стационарном состоянии:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \Psi = 0 . \quad (14.13)$$

Одномерное стационарное уравнение Шредингера

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \Psi = 0 . \quad (14.14)$$

Ограничения на вид волновой функции:

- 1) Волновая функция должна существовать и удовлетворять уравнению Шредингера.
- 2) Волновая функция и ее первая производная должны принимать конечные значения.
- 3) Волновая функция и ее первая производная должны быть однозначными.
- 4) Условие нормировки:

$$\int |\Psi|^2 dV = 1 \quad . \quad (14.15)$$

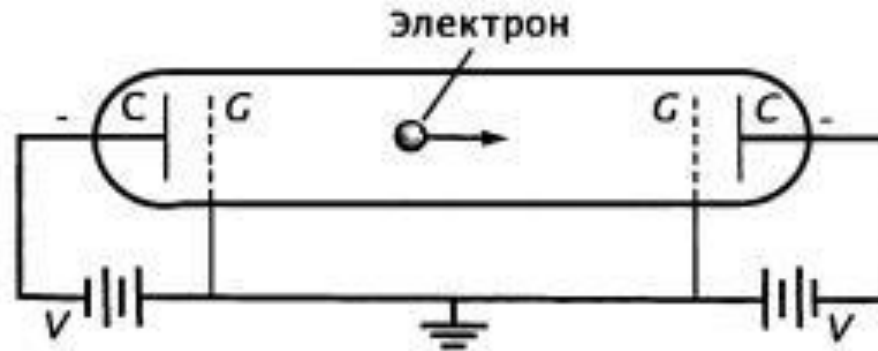
В одномерном случае вероятность обнаружить частицу в интервале от x_1 до x_2 :

$$P = \int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x)|^2 dx \quad . \quad (14.16)$$

Микрочастица в «ящике»

(в бесконечно глубокой одномерной прямоугольной потенциальной яме)

Экспериментальная реализация: электрон вакуумной трубке. Роль стенок ящика играет нарастающий потенциал в промежутке между электродами C и сетками G . Стенки могут быть сделаны сколь угодно высокими и крутыми путем увеличения разности потенциалов V и уменьшения расстояния между сеткой и соответствующим электродом.



Микрочастица в «ящике»

(в бесконечно глубокой одномерной прямоугольной потенциальной яме)

Если потенциальная энергия частицы имеет вид

$$U(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq L \\ \infty, & x < 0 \text{ или } x > L \end{cases},$$

то волновая функция обращается в нуль на краях ямы, при $x=0$ и $x=L$. Уравнение Шредингера (14.14) принимает вид

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0, \quad (14.17)$$

где

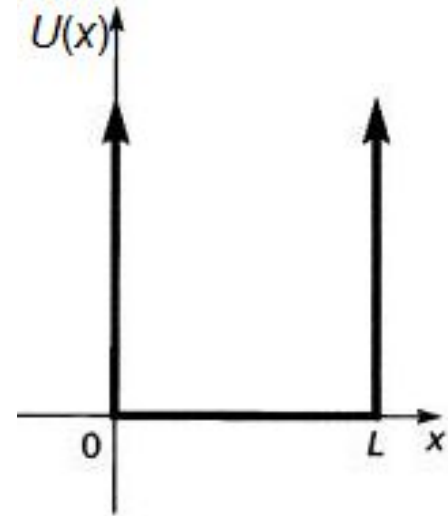
$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (14.18)$$

Уравнение (14.17) имеет решение вида

$$\Psi(x) = A \sin kx + B \cos kx. \quad (14.19)$$

Граничные условия:

$$\Psi(0) = 0 \Rightarrow B = 0 \quad \text{и} \quad \Psi(L) = A \sin kL = 0 \Rightarrow k_n = n \frac{\pi}{L}.$$



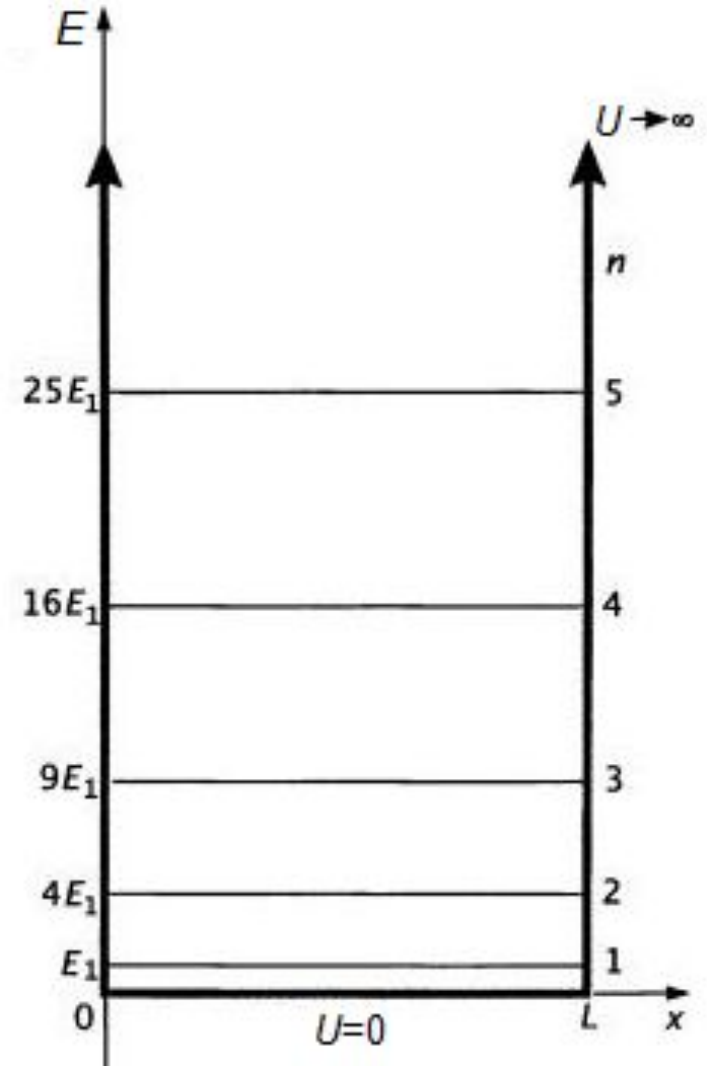
Микрочастица в «ящике»

(в бесконечно глубокой одномерной прямоугольной потенциальной яме)

Энергия микрочастицы, находящейся в бесконечно глубокой одномерной прямоугольной потенциальной яме, **квантуется** т.е. может принимать только дискретный набор значений.

Энергия n -го уровня (энергия n -го стационарного состояния)

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = n^2 E_1 \quad . \quad (14.20)$$

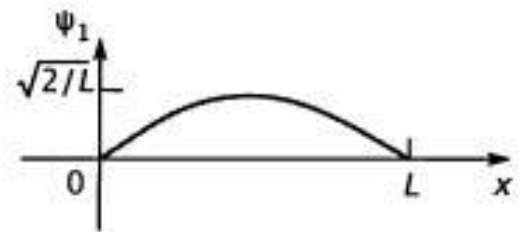
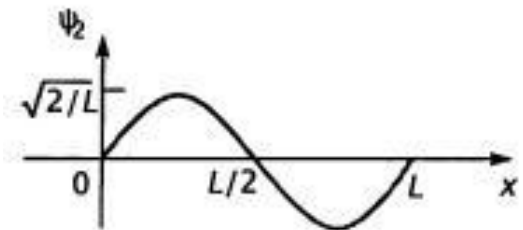
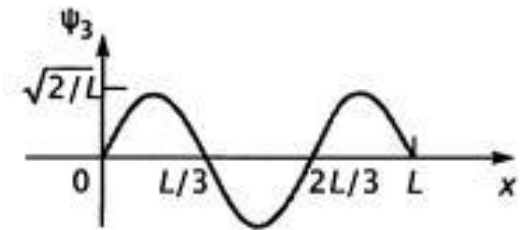


Микрочастица в «ящике»

(в бесконечно глубокой одномерной прямоугольной потенциальной яме)

Воспользовавшись условием нормировки (14.15), получим, что волновая функция, соответствующая n -му стационарному состоянию (собственная функция) микрочастицы, находящейся в бесконечно глубокой одномерной прямоугольной потенциальной яме, имеет вид

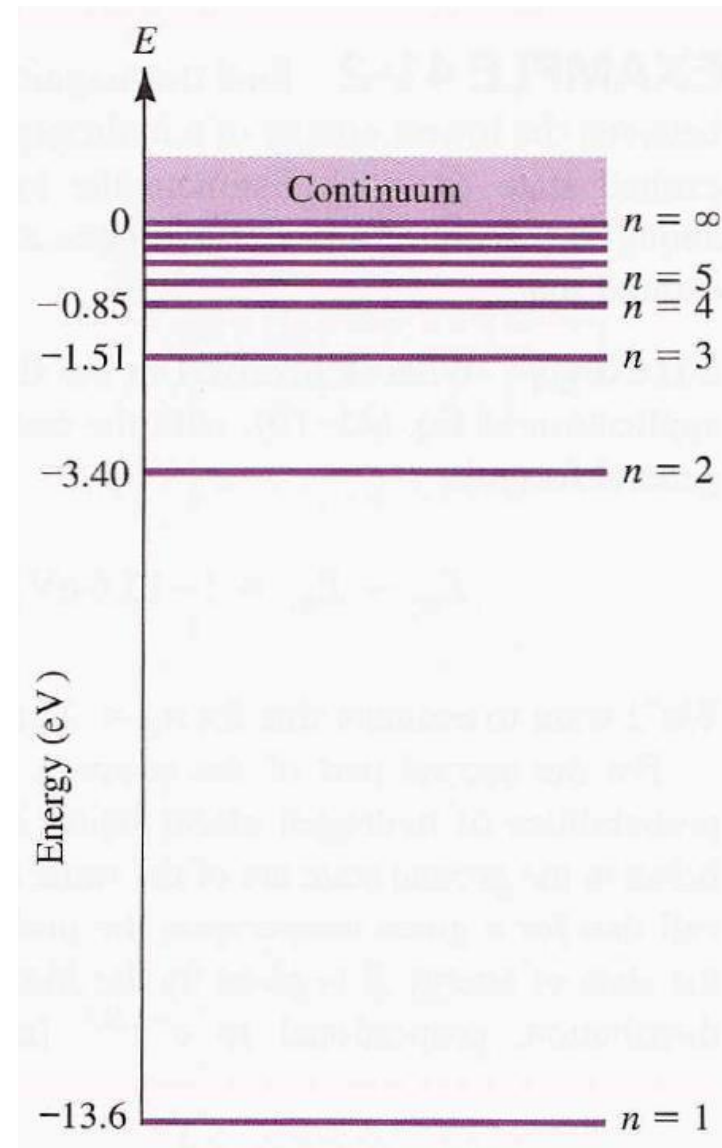
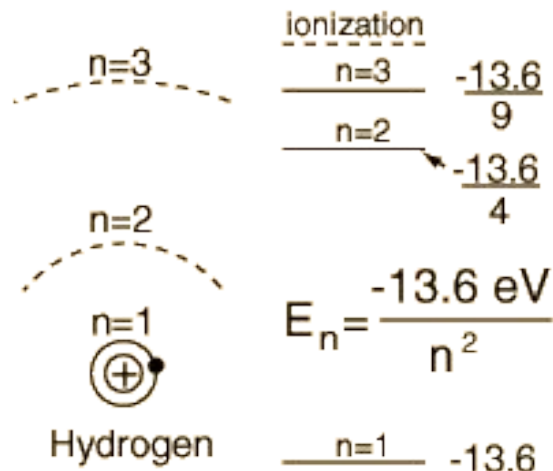
$$\Psi(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \text{ и } x \geq L \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L}, & 0 \leq x \leq L \end{cases} \quad (14.21)$$



Квантовые числа

Квантовые числа – целые или дробные числа, определяющие возможные значения физических величин, характеризующих квантовые системы (атом, ядро, молекулу и др.), а также отдельные элементарные частицы (электрон, фотон, протон, ...).

Главное квантовое число n ($n=1,2,3, \dots$) определяет номер орбиты электрона в атоме, номер энергетического уровня атома и номер электронной оболочки.



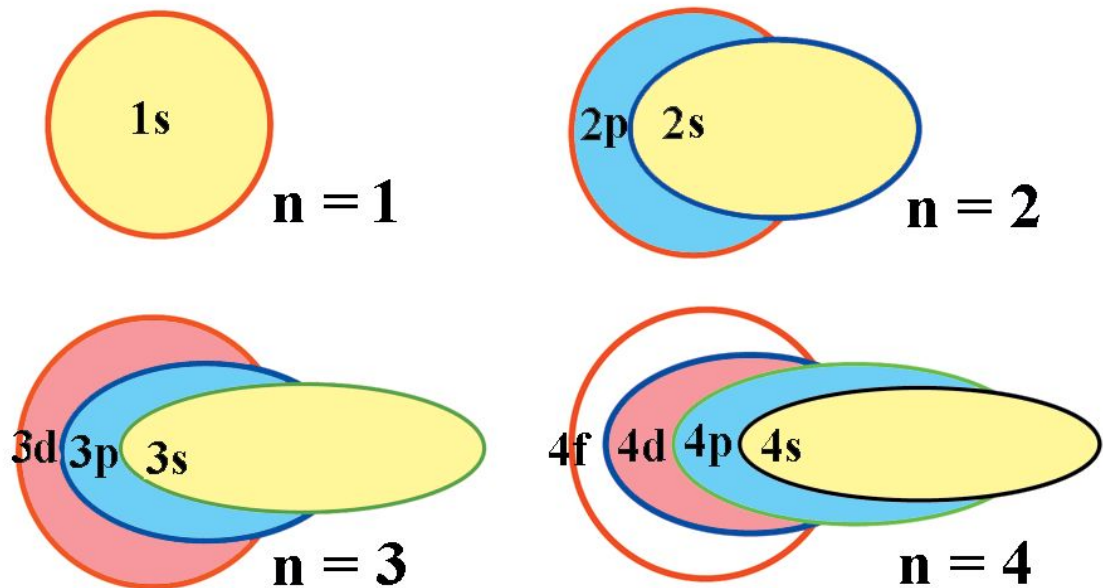
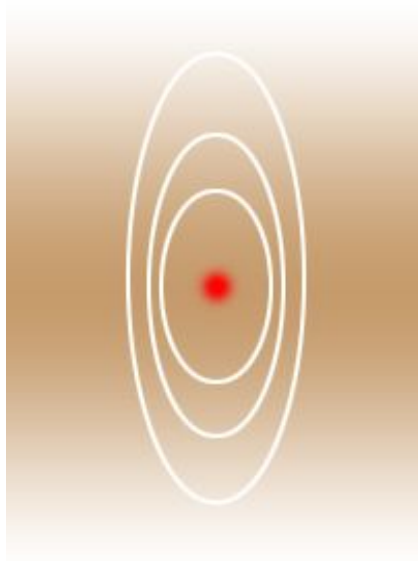
Квантовые числа

Орбитальное квантовое число l . При заданном значении главного квантового числа принимает n значений: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$.

В теории Бора-Зоммерфельда орбитальное квантовое число характеризует форму орбиты.

Максимальное значение орбитального квантового числа ($l=n-1$) соответствует круговой орбите, минимальное значение соответствует эллиптической орбите с максимальным эксцентриситетом.

Часто вместо цифрового значения для обозначения значения орбитального квантового числа используют соответствующую букву: $l=0$ (s); $l=1$ (p), $l=2$ (d), $l=3$ (f), $l=4$ (g), $l=5$ (h), $l=6$ (i),



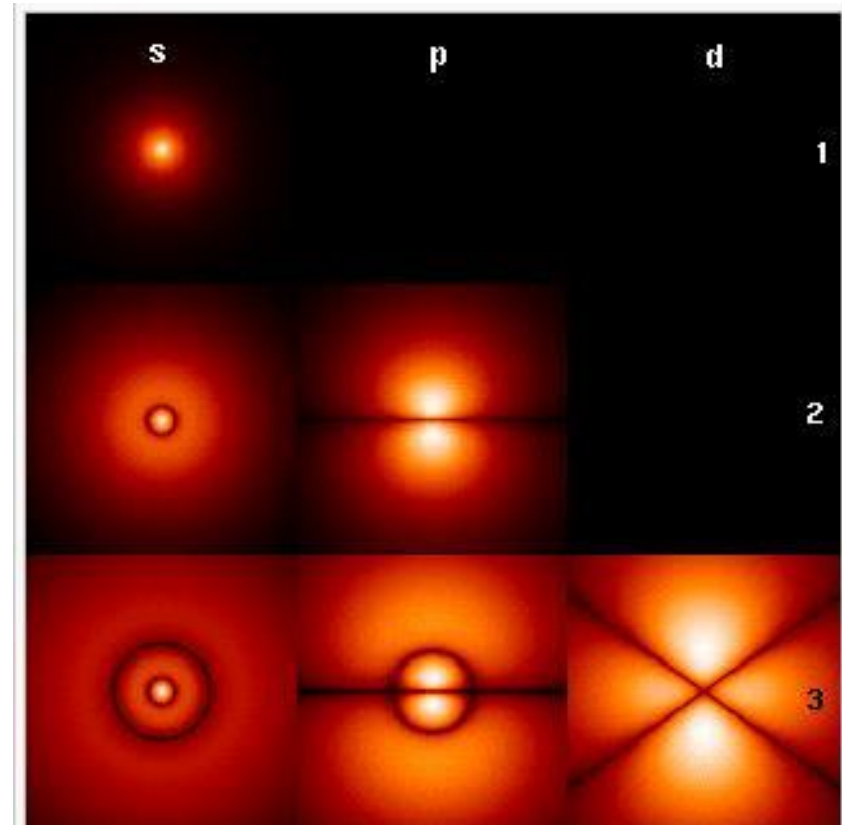
Квантовые числа

В теории Шредингера состояние электрона в атоме описывают волновой функцией, определяющей плотность вероятности нахождения электрона в данной точке пространства в данный момент времени. Вместо электронных орбит вводят понятие орбитали.

Атомная орбиталь - область наиболее вероятного местонахождения электрона в атоме.

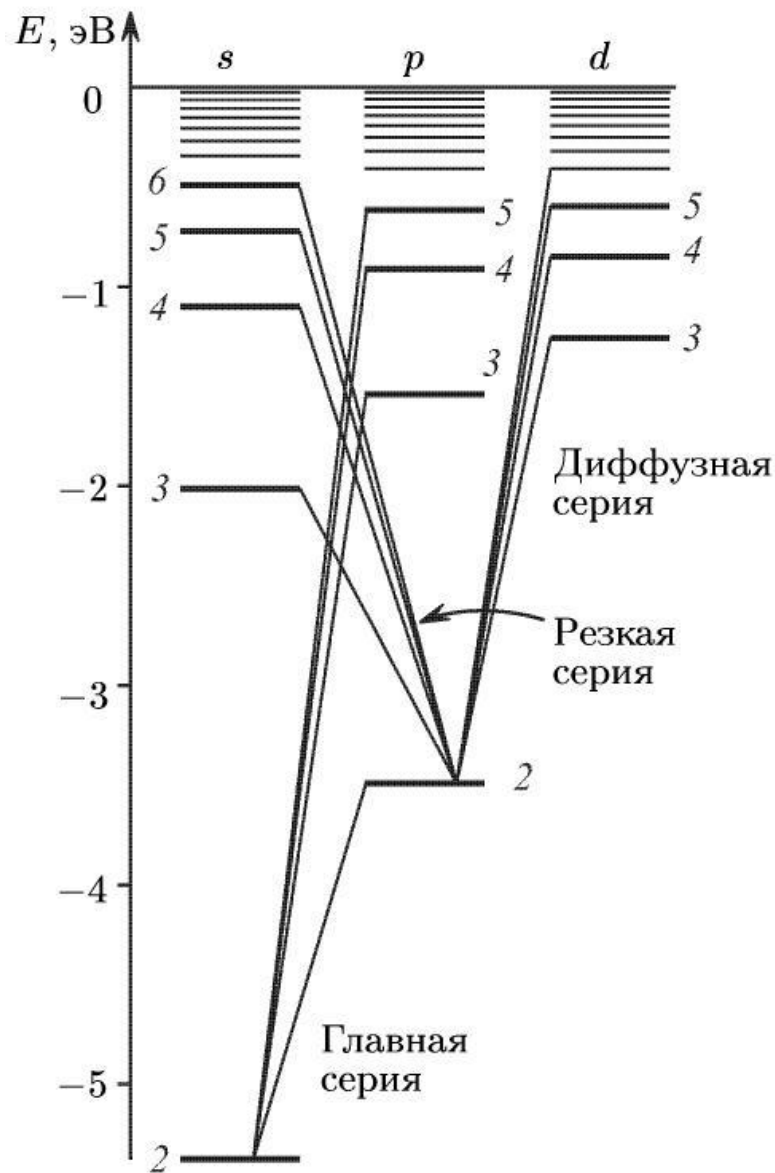
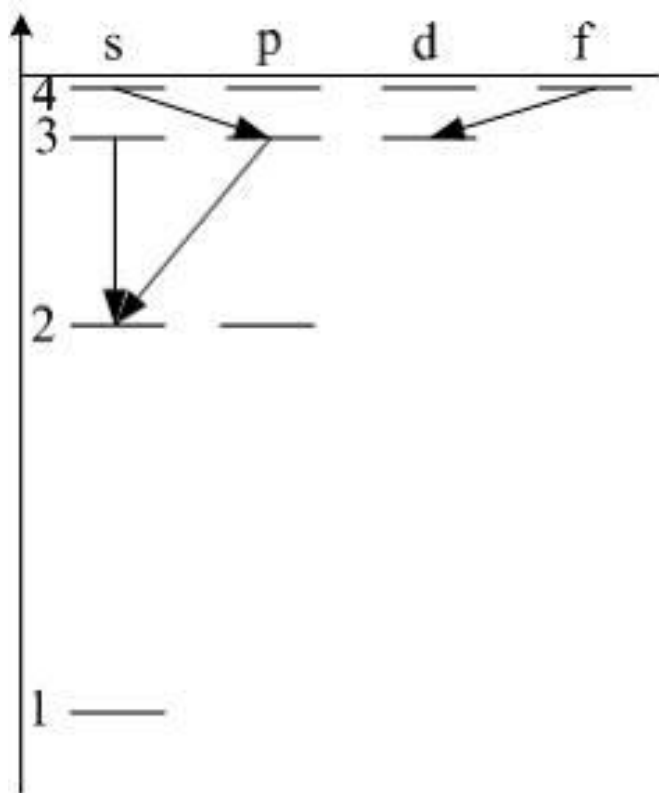
Орбитальное квантовое число характеризует **форму орбитали**.

s-орбиталь имеет форму **шара**,
p-орбиталь имеет форму **тора** и т.д.



Правило отбора: разрешенными являются только такие переходы электрона с одного энергетического уровня на другой, при которых орбитальное квантовое число изменяется на единицу:

$$\Delta l = \pm 1 \quad .$$



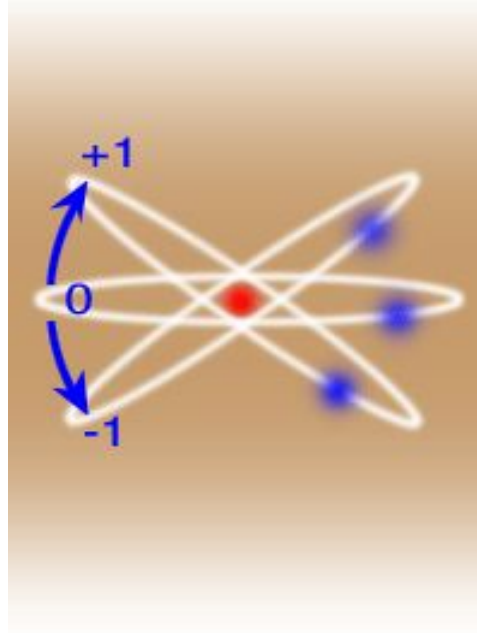
Квантовые числа

Магнитное квантовое число m_l .

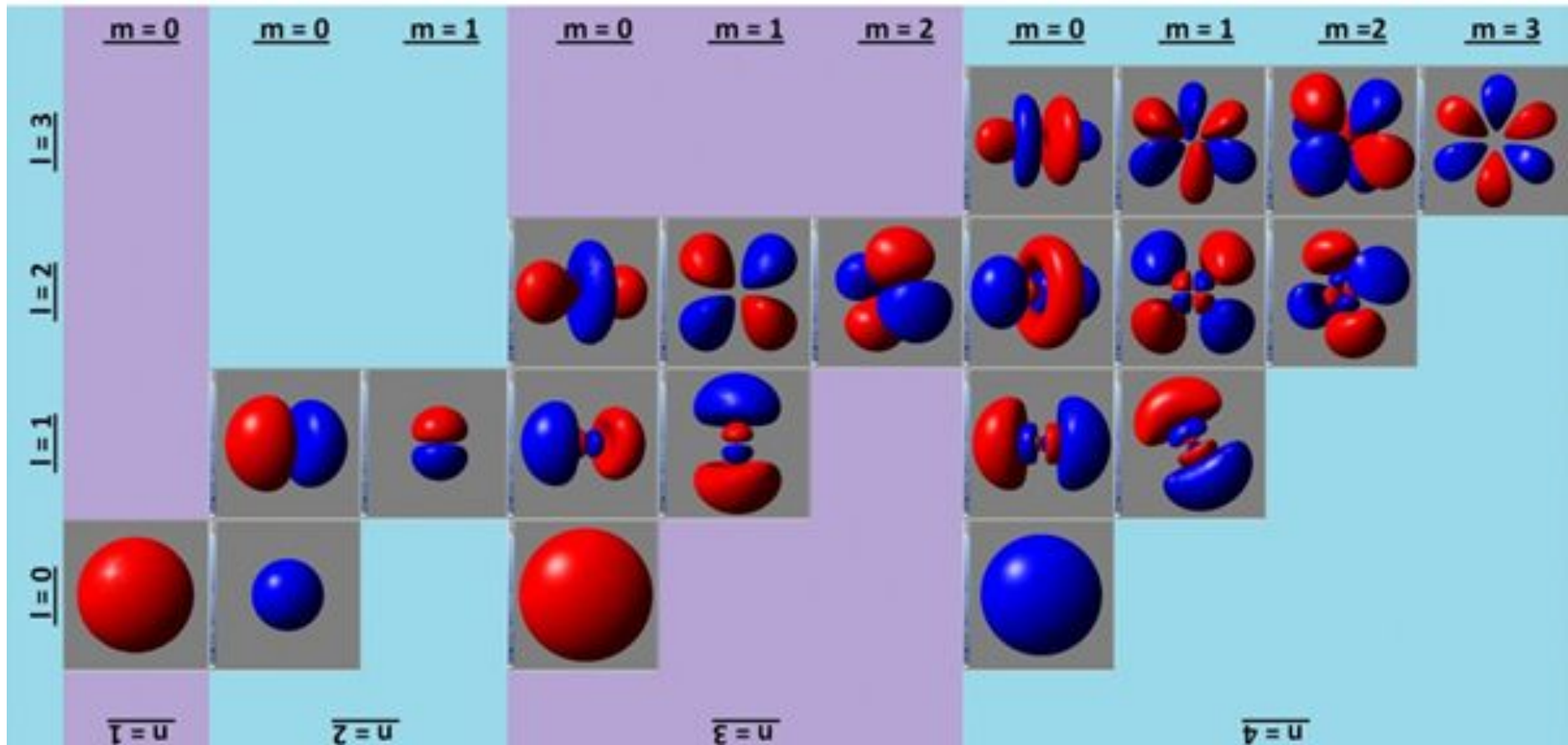
При заданном значении орбитального квантового числа принимает $(2l+1)$ значения:

$$m_l = -l, (-l+1), \dots, 0, 1, 2, \dots, +l \quad .$$

В теории Бора-Зоммерфельда магнитное квантовое число характеризует пространственную ориентацию плоскости орбит.



В теории Шредингера магнитное квантовое число характеризует пространственную ориентацию орбиталей.



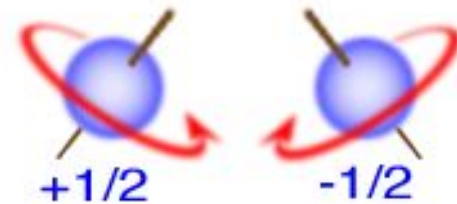
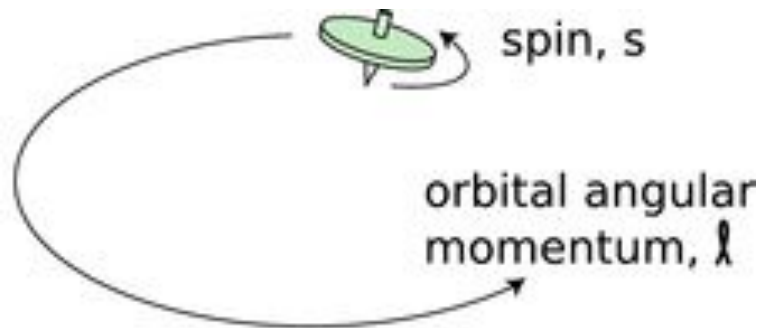
Квантовые числа

Спиновое квантовое число m_s .

Принимает два значения: $+1/2$ или $-1/2$.

Спин (spin – вращаться, вертеться) – собственный момент импульса, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого (американские физики Джордж Уленбек и Самюэль Гаудсмит, 1925 г.).

В теории Бора-Зоммерфельда спиновое квантовое число характеризует ориентацию собственного вращения электрона относительно направления его орбитального вращения.



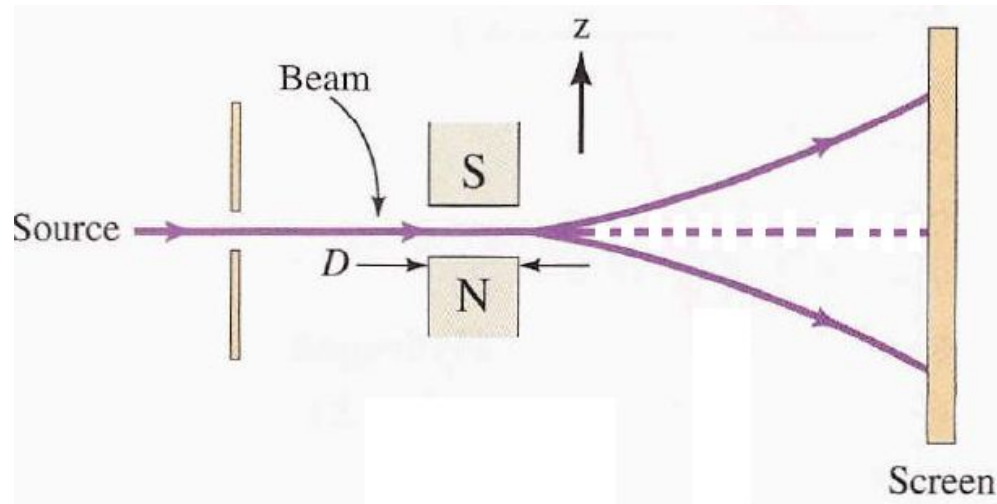
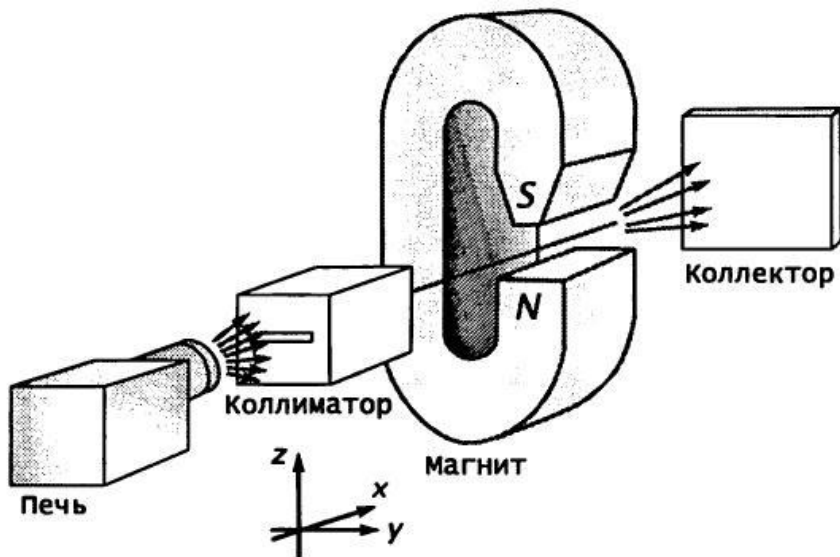
Эксперимент Штерна-Герлаха

(немецкие физики Отто Штерн и Вальтер Герлах, 1922 г.)

Пучок атомов водорода из печи направлялся в область сильно неоднородного магнитного поля. Атомы водорода с электронами в s -состоянии **не должны испытывать отклонения**.

Было обнаружено, что пучок атомов разделяется на два, отклоняемых магнитным полем в разные стороны на одинаковые расстояния.

Вывод: электроны обладают собственным моментом импульса, который независимо от значения орбитального квантового числа l принимает два значения: одинаковых по модулю и противоположных по знаку.



Структура сложных атомов

Фермионы – микрочастицы (электроны, протоны, нейтроны,...) с полуцелым спином.

Бозоны – микрочастицы (фотоны, мезоны, ...) с целым спином.

Принцип Паули (Вольфганг Паули, 1925 г.): два тождественных фермиона не могут одновременно находиться в одном состоянии.

Заполнение электронных оболочек многоэлектронных атомов основано на двух принципах:

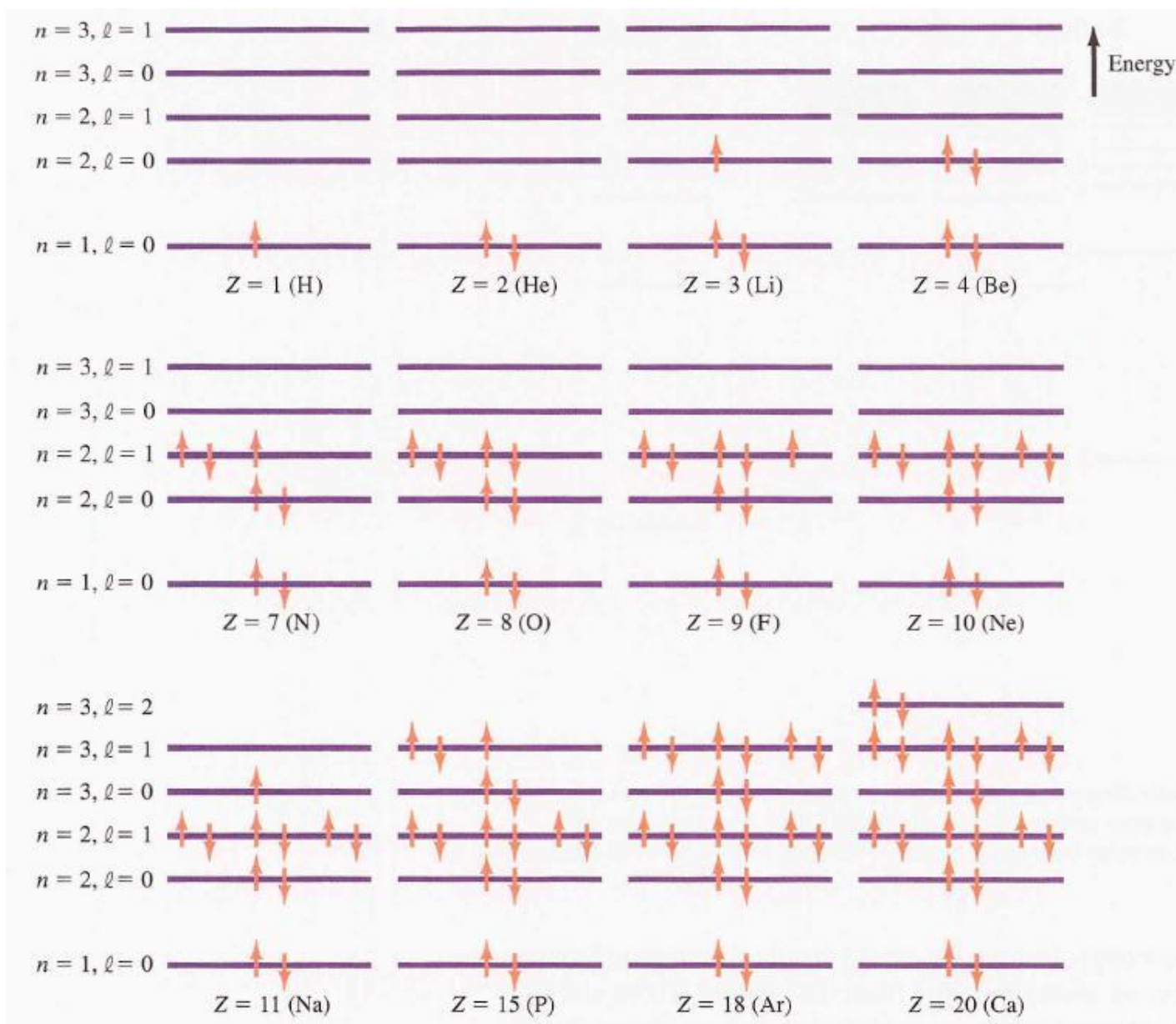
1) **Принцип минимальности энергии**: каждый электрон занимает как можно более низкое энергетическое состояние.

2) **Принцип Паули**: два электрона в одном и том же атоме должны различаться по крайней мере одним квантовым числом.

Следствие: максимальное число электронов с определенным значением главного квантового числа равно

$$N = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) \quad . \quad (14.22)$$

Энергетические уровни в оболочках многоэлектронных атомов



Электронная конфигурация атома Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$