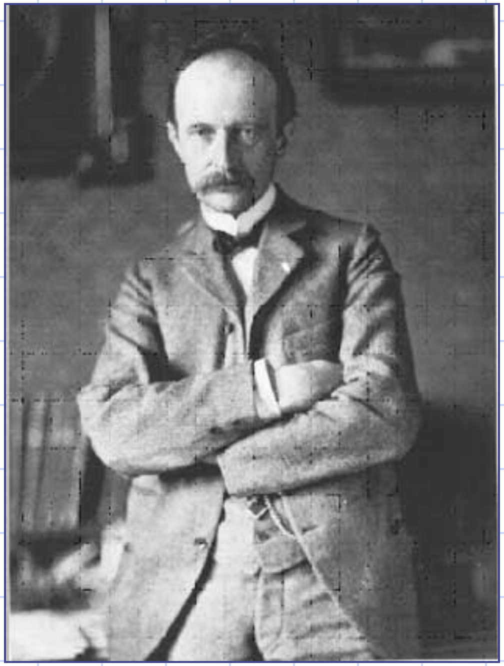
Строение атомов. Понятие о квантовой механике

Три идеи квантовой механики

- принцип дискретности или **квантования**
- **корпускулярно-волновой** дуализм
- **вероятностный характер** движения объектов микромира

Квантование энергии электрона в атоме

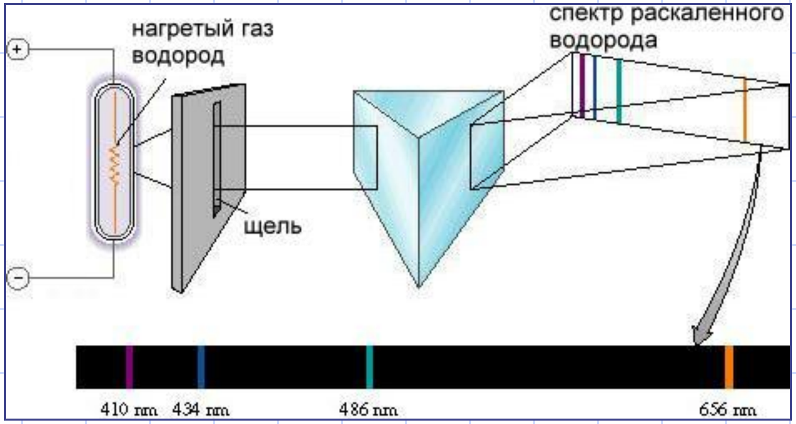
- Физические величины, относящиеся к микрообъектам, изменяются не непрерывно, а скачкообразно – **квантуются**.
- Электромагнитное излучение испускается в виде отдельных порций (**квантов**) энергии (М. Планк, 1900 г.).
- Значение одного кванта: $\Delta E = h\nu$, где ΔE – энергия, Дж; ν – частота, $с^{-1}$; $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж с (постоянная Планка).
- Кванты энергии впоследствии были названы **фотонами**.



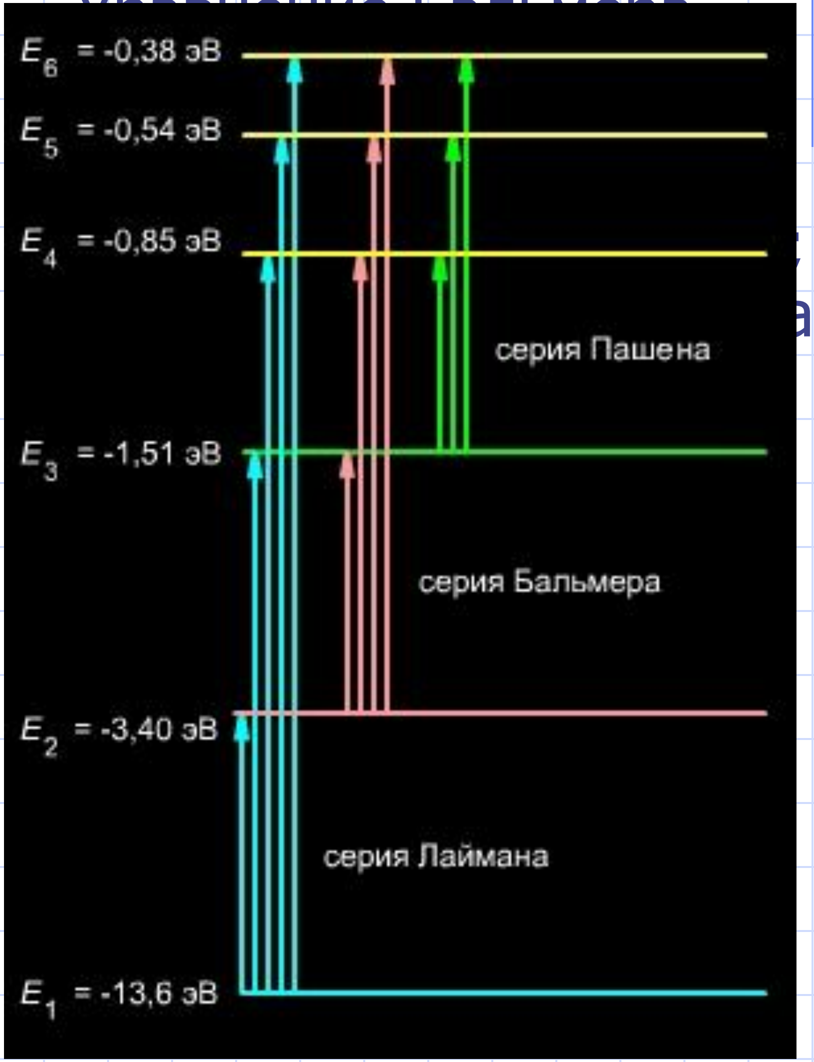
Макс ПЛАНК

(1858 – 1947)

Квантование энергии объясняет происхождение линейчатых атомных спектров

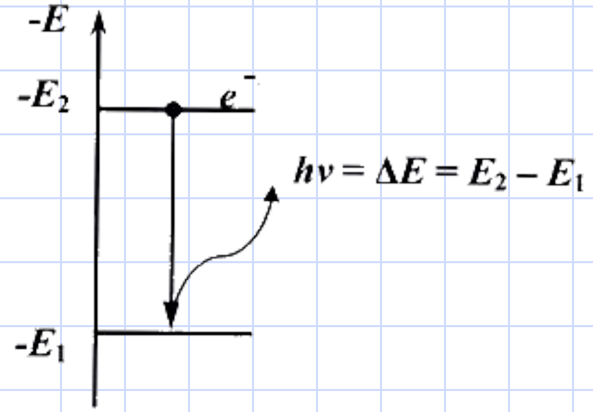


Длины волн, отвечающие линиям в спектре атома водорода, можно выразить как ряд целых чисел (швейцарский физик и математик И.Я. Бальмер, 1885 г.)



Постулаты Н.Бора

- В изолированном атоме электроны движутся по круговым стационарным орбитам, не излучая и не поглощая энергию.
- Каждой такой орбите отвечает определенный уровень энергии



- Переход электрона из одного стационарного состояния в другое сопровождается излучением или поглощением кванта излучения с частотой

$$\nu = \Delta E / h$$

(ΔE – разность энергий начального и конечного состояний электрона, h – постоянная Планка)

Корпускулярно-волновой дуализм

- Микрочастицы (обладающие массой, размерами и зарядом) одновременно проявляют свойства волны (способность к дифракции, интерференции и др.).
- Кванты электромагнитного излучения (фотоны) рассматривают как движущиеся со скоростью света частицы, имеющие нулевую массу покоя (А. Эйнштейн).
- Энергия фотонов: $E = mc^2 = h\nu = hc / \lambda$,

где m – масса фотона, c – скорость света в вакууме, h – постоянная Планка, ν – частота излучения, λ – длина волны.

Гипотеза де Бройля (1924 г.)

Луи де БРОЙЛЬ
(1892 – 1987)

- Корпускулярно-волновыми свойствами обладает любая частица, движущаяся со скоростью *v*.
- Уравнение де Бройля:

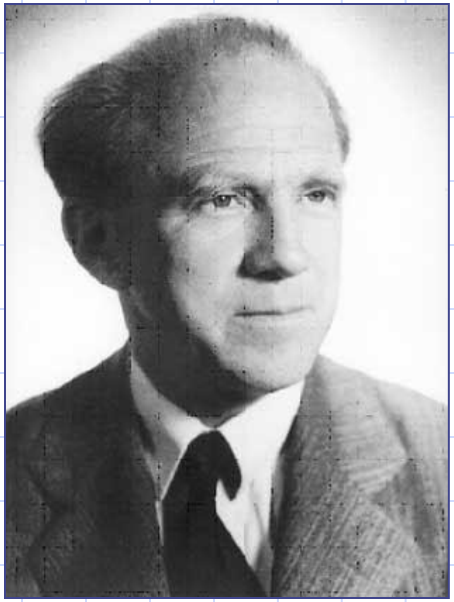
$$\lambda = h/m\,v,$$

где *m* – масса частицы, *v* – ее скорость, *h* – постоянная Планка; λ - длина «волны де Бройля».

Волновые свойства макро- и микрообъектов

- Тело массой 1 г, летящее со скоростью 1 м/с, характеризуется длиной волны $\approx 1 \cdot 10^{-30}$ м, в 10^{15} раз меньше размера ядра атома. Такая величина пренебрежимо мала.
- Для нейтрона массой около $1{,}7 \cdot 10^{-27}$ кг, движущегося со скоростью 500 м/с, длина волны де Бройля значительна и составляет $\approx 1 \cdot 10^{-9}$ м.

Принцип неопределенности Гейзенберга (1927 г.)



Вернер ГЕЙЗЕНБЕРГ

(1901 - 1976)

- Для микрочастицы нельзя одновременно точно определить положение в пространстве и импульс количества движения:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h / 2п,$$

где $\Delta p_x = m\,\Delta v_x$ – неопределенность (ошибка в определении) импульса по координате x; Δx – неопределенность (ошибка в определении) положения микробъекта по этой координате.

Вероятностный характер явлений микромира

- Чем точнее определена скорость, тем меньше известно о местоположении частицы, и наоборот.
- Для микрочастицы неприемлемо понятие о траектории движения. Можно лишь говорить о вероятности обнаружить ее каких-то областях пространства.
- От «орбит движения электронов», введенных Бором, переходим к понятию **орбитали** – области пространства, где вероятность пребывания электронов максимальна.

Волновое уравнение Шрёдингера (1926 г.)

Эрвин ШРЁДИНГЕР
(1887–1961)

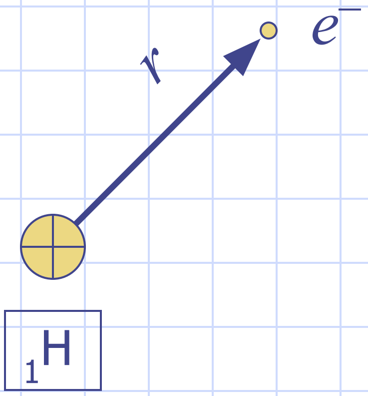
- Волновое уравнение описывает состояние электрона в атоме.
- Оно объединяет математические выражения для колебательных процессов и уравнение де Бройля
- Это линейное дифференциальное однородное уравнение

Уравнение Шрёдингера

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

где ψ – волновая функция (аналог амплитуды для волнового движения в классической механике), которая характеризует движение электрона в пространстве как волнообразное возмущение;
x, y, z – координаты, m – масса покоя электрона,
h – постоянная Планка, E – полная энергия электрона, E_p – потенциальная энергия электрона.

Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода $_1H$



- Для свободного электрона:

  $E = E_k$
- В атоме: $E = E_k + E_p$
- Электрон находится в поле ядра, только если $E_p > E_k$
- Для атома водорода:

  $E_p = -e^2/r$, где e – заряд электрона, r – расстояние от электрона до ядра.
- Значение E_p всегда меньше 0

Уравнение Шрёдингера в операторной форме

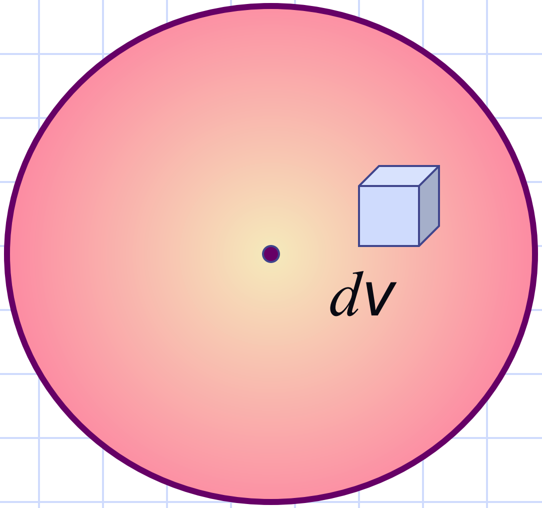
$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2 ...}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 ...}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 ...}{\partial z^2}$$

Оператор Лапласа

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - E_p)\psi = 0$$

Волновое уравнение в операторной форме

Свойства волновой функции

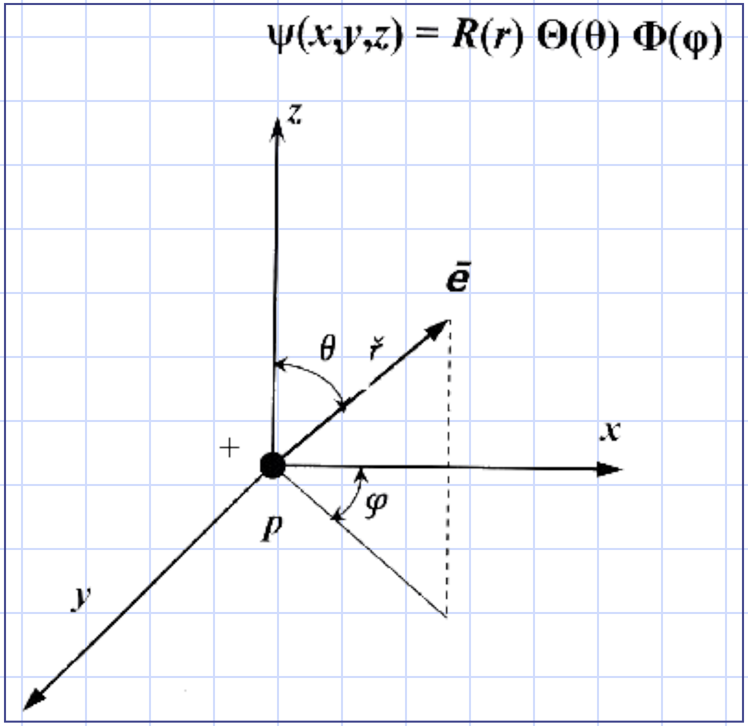


- Волновая функция ψ характеризует вероятность нахождения электрона в атоме.
- Волновая функция ψ имеет действительное положительное значение
- Плотность вероятности: $\psi\psi^* = |\psi|^2$.
- Вероятность W нахождения электрона в элементарном объеме $dv = dx\,dy\,dz$:

  $W = |\psi|^2 dv$
- Достоверность пребывания электрона в атоме

  $W = \int |\psi|^2 dv = 1$

Разделение переменных – переход от декартовых координат к сферическим



- Переходим от декартовых координат x, y, z к сферическим r, θ, φ.
- Волновую функцию можно представить в виде произведения:

  $\psi(x,y,z) = R\,(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$
- Функция $R\,(r)$ - радиальная, а Θ(θ) и Φ(φ) – угловые составляющие волновой функции.

Квантовые числа

$R(r)$	n, l
$\Theta(\theta)$	l, m_l
$\Phi(\varphi)$	m_l

Целые положительные числа

Каждая атомная орбиталь характеризуется набором из трех квантовых чисел: главного n, орбитального l и магнитного m_l.

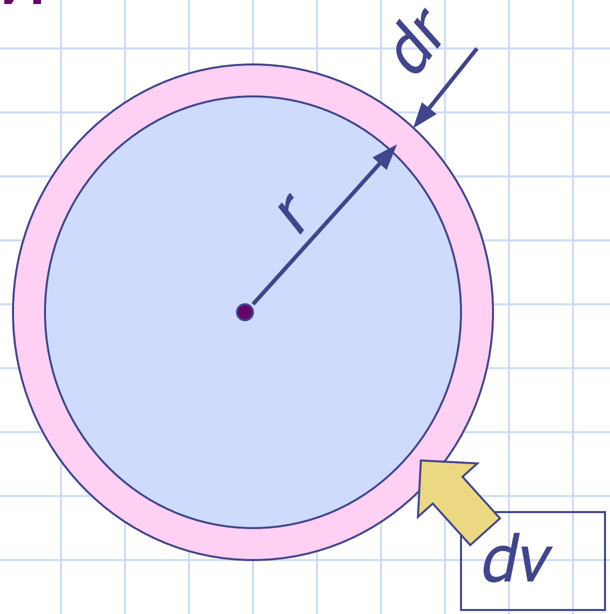
Атомная орбиталь

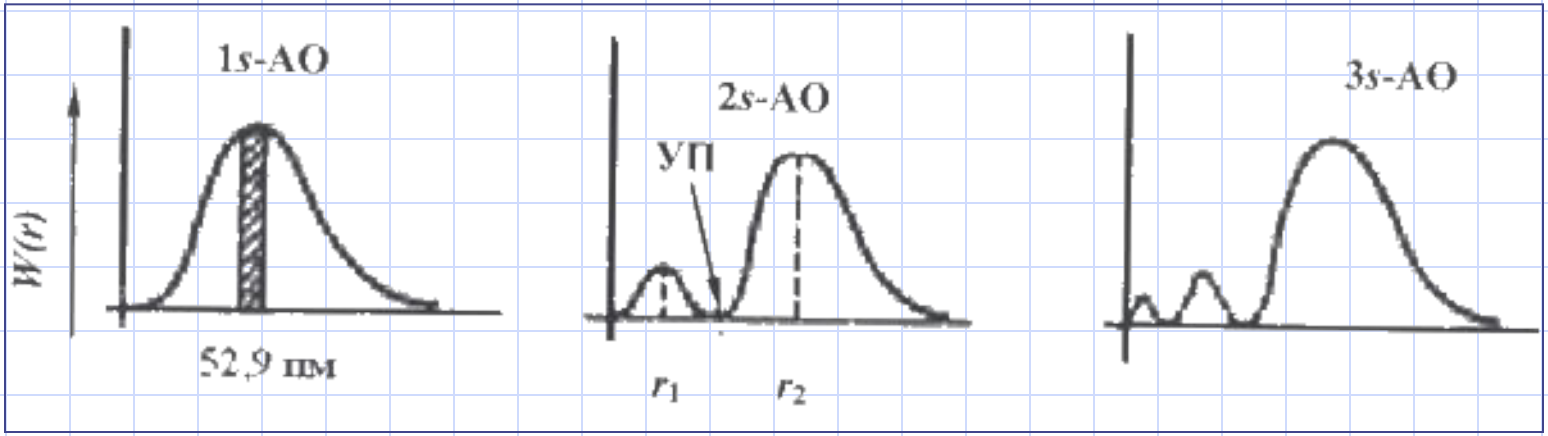
- Геометрический образ одноэлектронной волновой функции – **атомная орбиталь** – область пространства вокруг ядра атома, где вероятность обнаружения электрона максимальна (обычно 90–95%).
- Граничная поверхность атомной орбитали – это графическое отображение волновой функции.

Функция радиального распределения электронной плотности

- Вероятность пребывания электрона в объеме dv :

$$W(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2 dr$$



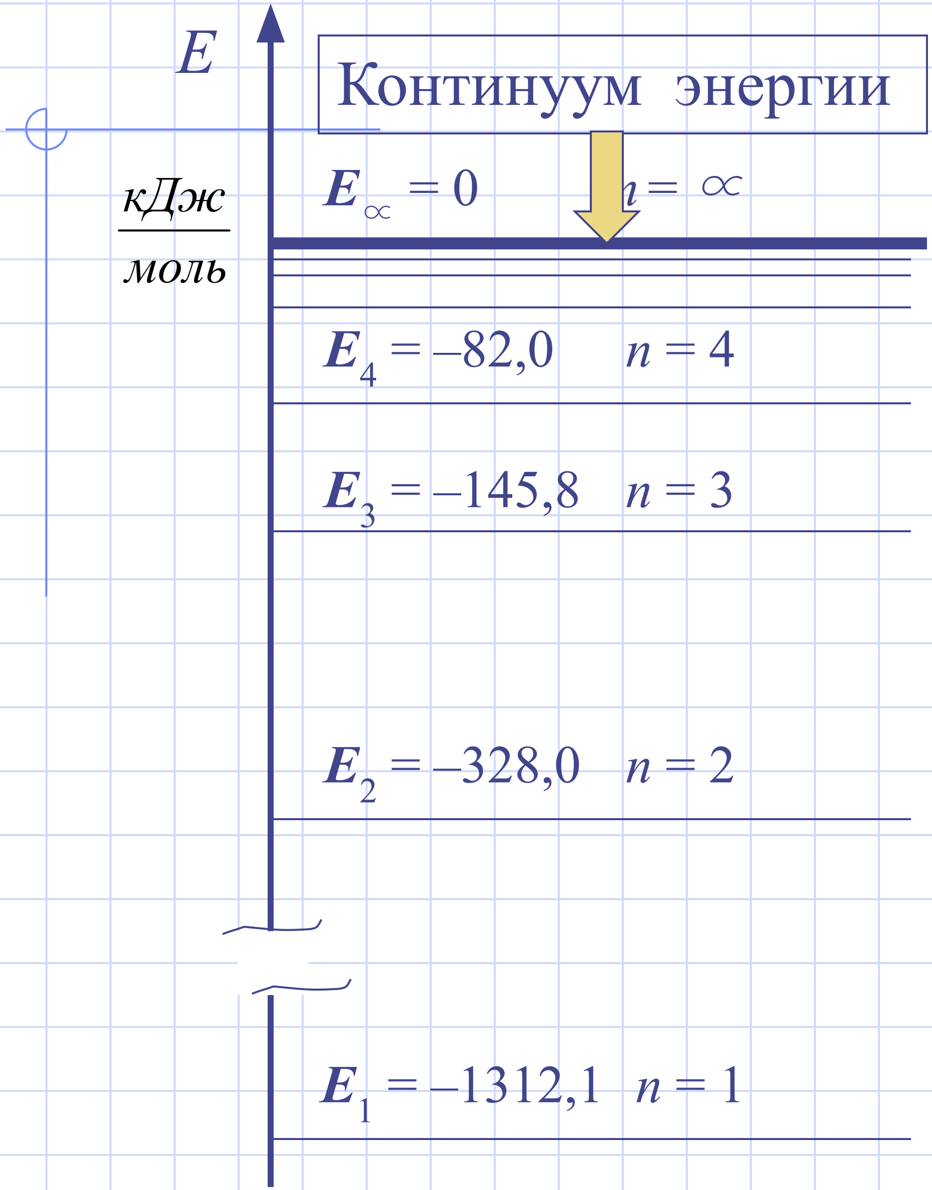


Главное квантовое число *n*

- *n* характеризует энергию атомной орбитали.
- *n* может принимать положительные целочисленные значения (1, 2, 3, 4 и т.д.).
- Чем больше значение *n*, тем выше энергия и больше размер орбитали.
- Уровни энергии с определенными значениями n обозначают буквами *K*, *L*, *M*, *N*... (для *n* = 1, 2, 3, 4...).
- Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода дает следующее выражение для энергии электрона:

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} = -\frac{1312{,}1}{n^2}(кДж/моль)$$

Энергетические уровни в атоме водорода



$$E = -\frac{1312,1}{n^2}\ (кДж / моль)$$

Орбитальное квантовое число *l*

- Орбитальное квантовое число *l* характеризует энергетический подуровень.
- Атомные орбитали с разными орбитальными квантовыми числами различаются формой и (для многоэлектронных атомов) энергией.
- Для каждого значения *n* разрешены целочисленные значения *l* от 0 до (n−1).
- Значения l = 0, 1, 2, 3... соответствуют энергетическим подуровням *s, p, d, f*.

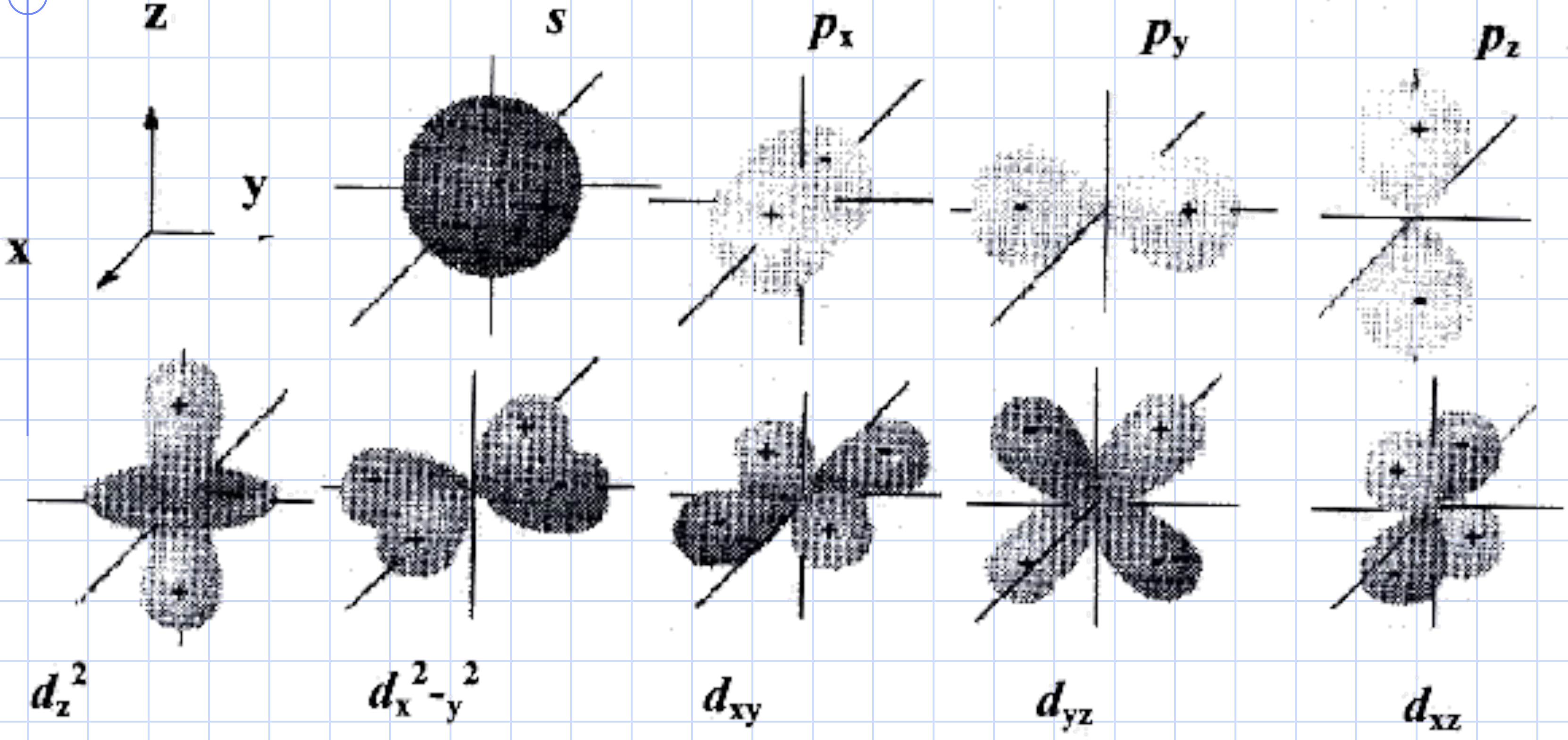
Магнитное квантовое число m_l

- Магнитное квантовое число m_l отвечает за ориентацию атомных орбиталей в пространстве.
- Для каждого значения l магнитное квантовое число m_l может принимать целочисленные значения от –l до +l (всего $2l + 1$ значений).
- Например, *p*-орбитали ($l = 1$) могут быть ориентированы тремя способами ($m_l = –1, 0, +1$), а для *d*-орбиталей возможно уже пять значений магнитного квантового числа.

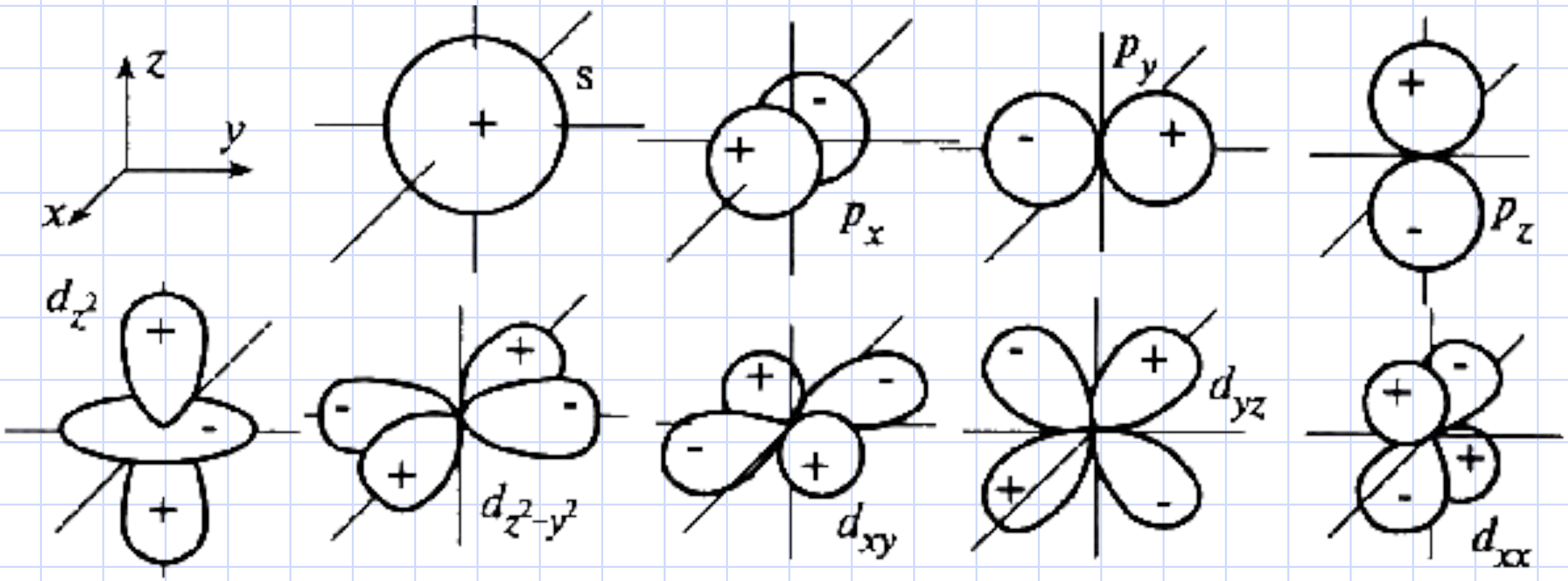
Магнитное спиновое квантовое число m_s

- Электрон, занимающий АО, характеризуется спиновым квантовым числом m_s.
- Спин - собственный магнитный момент количества движения элементарной частицы.
- Спин не связан с каким-либо перемещением частицы, а имеет квантовую природу.
- Спиновое квантовое число m_s может принимать значения $+1/2$ и $-1/2$.

Форма электронных облаков (атомных орбиталей *s*-, *p*- и *d*-подуровня)

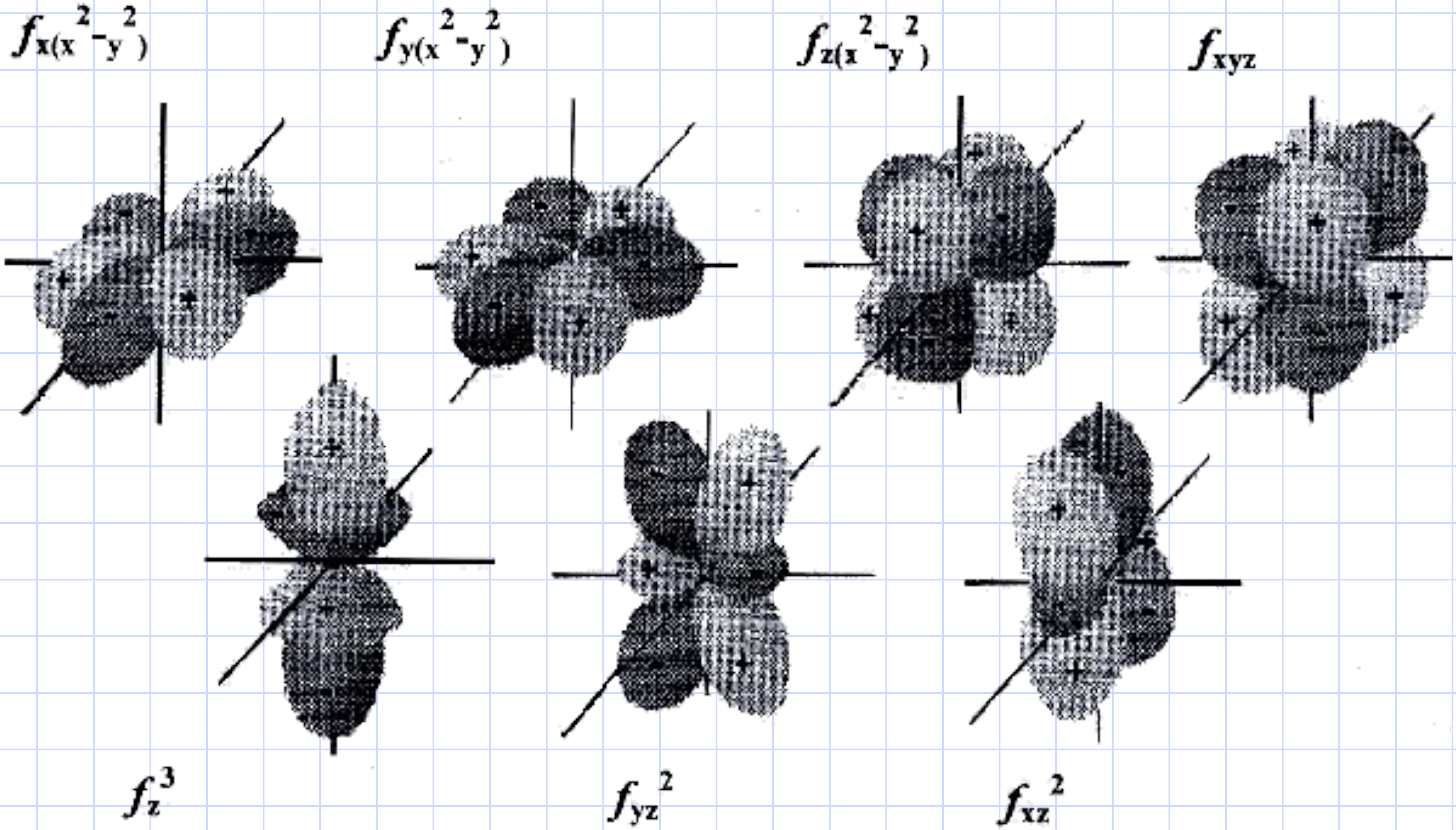


Форма атомных орбиталей

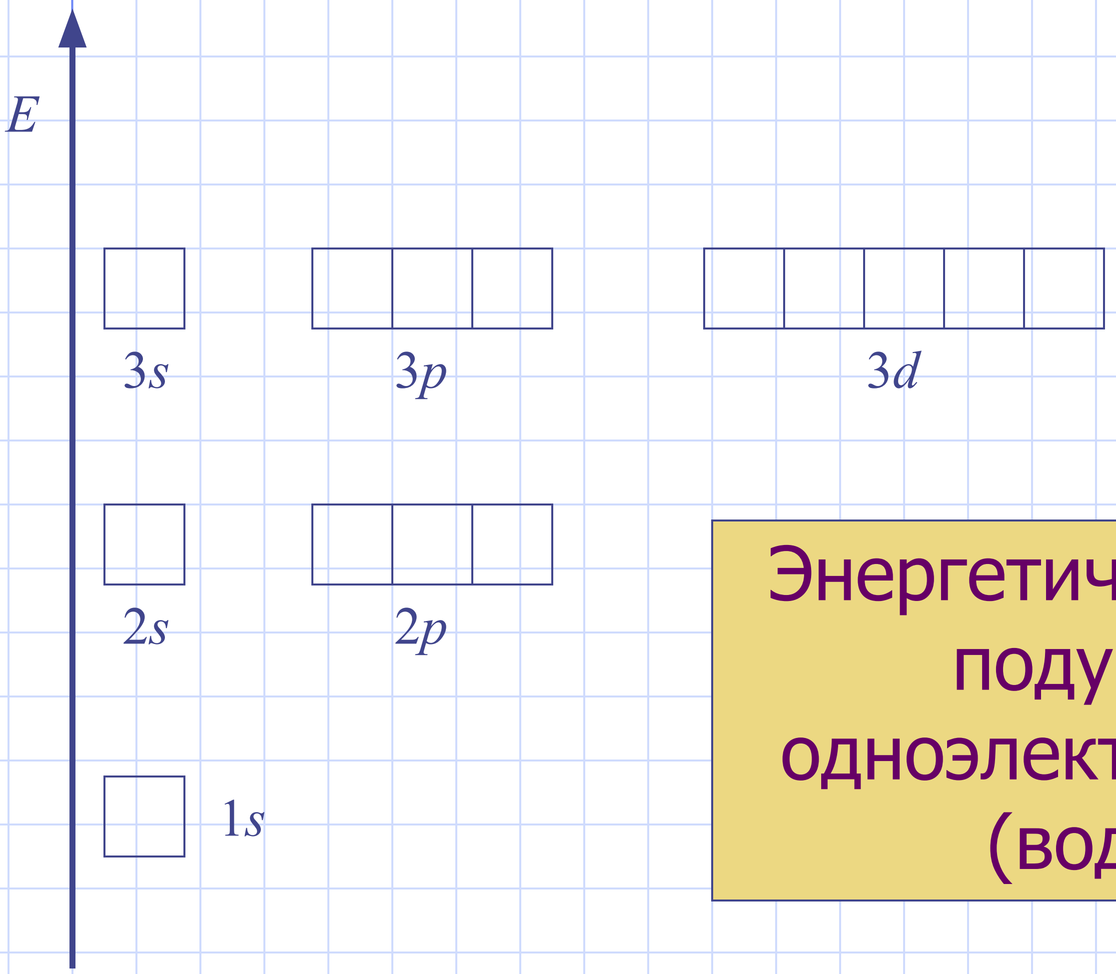


Изображения орбиталей (“+” и “–” знаки волновой функции)

Форма электронных облаков (атомных орбиталей *f*-подуровня)



Энергетическая диаграмма



Энергетические уровни и подуровни для одноэлектронного атома (водород $_1H$)

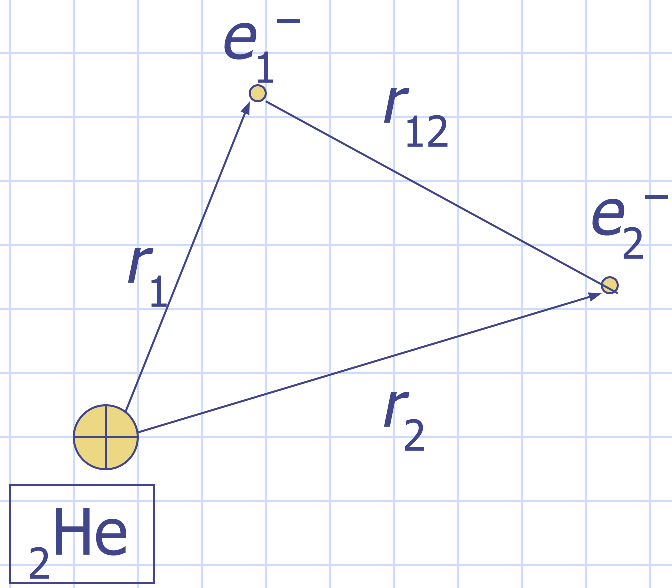
Уравнение Шрёдингера для многоэлектронного атома (водородоподобная модель)

- Притяжение к ядру:

$E_{1p} = \dfrac{-2e^2}{r_1}$	$E_{2p} = \dfrac{-2e^2}{r_2}$

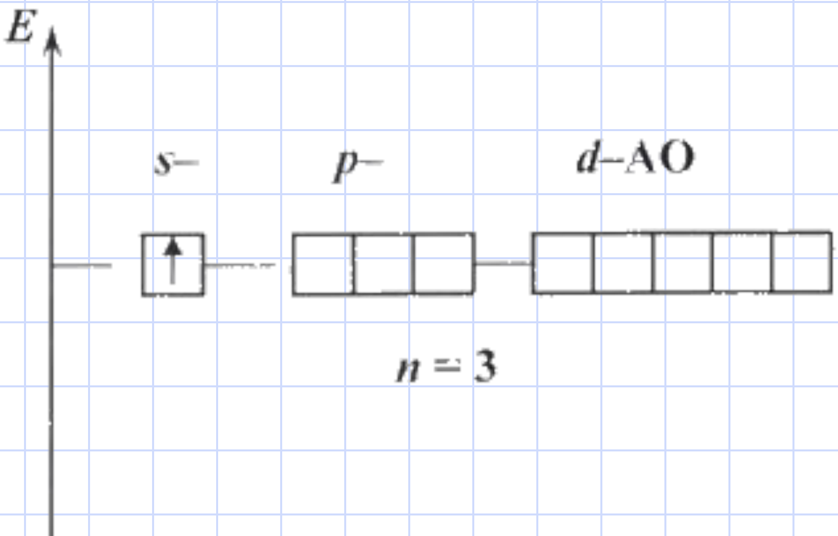
- Отталкивание электронов:

$$E_{12p} = \frac{+e^2}{r_{12}}$$

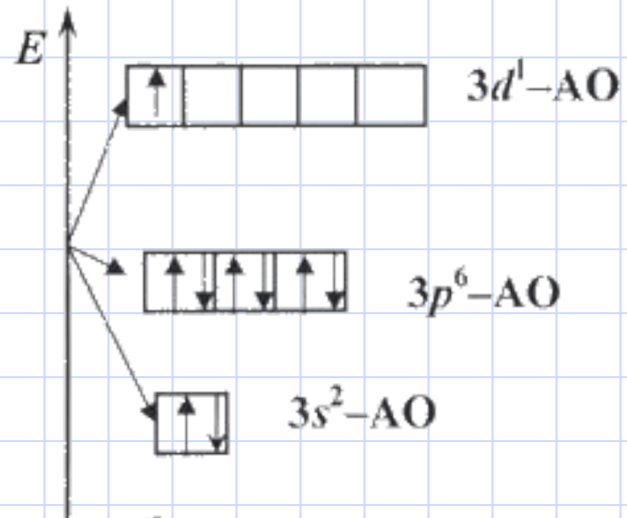


$$\nabla_1^2\psi + \nabla_2^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - \sum E_p^i)\psi = 0$$

Для многоэлектронных атомов



а



б

Энергетическая диаграмма многоэлектронного атома