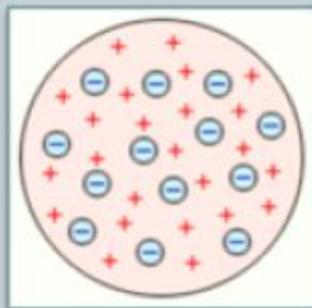


ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И АТОМНОЙ ФИЗИКИ

Содержание:

- 1) Модель атома Томпсона
- 2) Опыты Резерфорда. Модель Резерфорда
- 3) Спектральные серии атома водорода
- 4) Постулаты Бора. Модель атома водорода по Бору
- 5) Гипотеза Де Бройля
- 6) Неопределенность Гейзенберга
- 7) Описание движения частиц в квантовой механике
- 8) Квантово-механическая картина строения атома
- 9) Квантовые числа
- 10) Принцип Паули. Распределение электронов по атомным орбиталям

Модель атома Томсона



Атом представляет собой непрерывно заряженный положительным зарядом шар радиуса порядка 10^{-10}м , внутри которого около своих положений равновесия колеблются электроны.

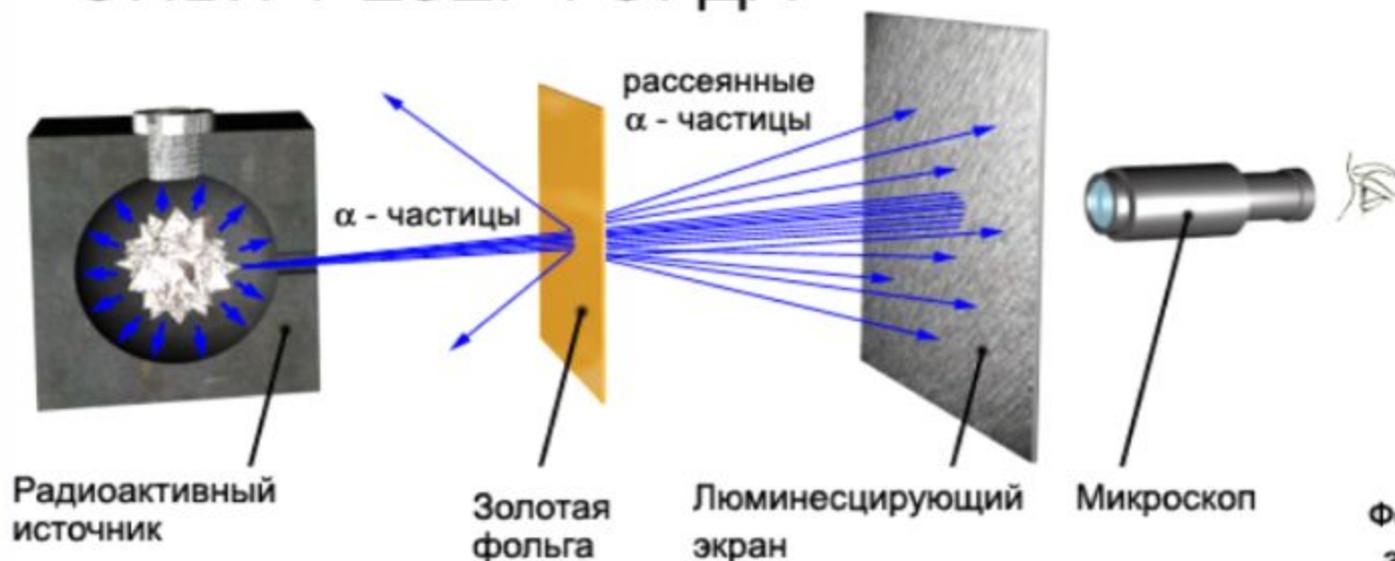


Джозеф Джон Томсон
(1856 – 1940)

Недостатки модели:

1. не объясняла дискретный характер излучения атома и его устойчивость;
2. не дает возможности понять, что определяет размеры атомов;
3. оказалась в полном противоречии с опытами по исследованию распределения положительного заряда в атоме (опыты, проводимые Эрнестом Резерфордом).

ОПЫТ РЕЗЕРФОРДА



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

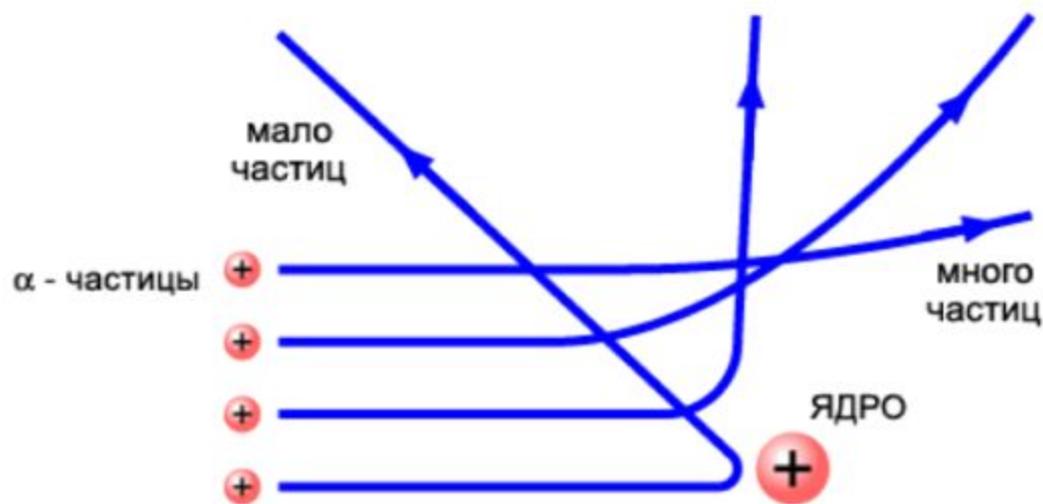
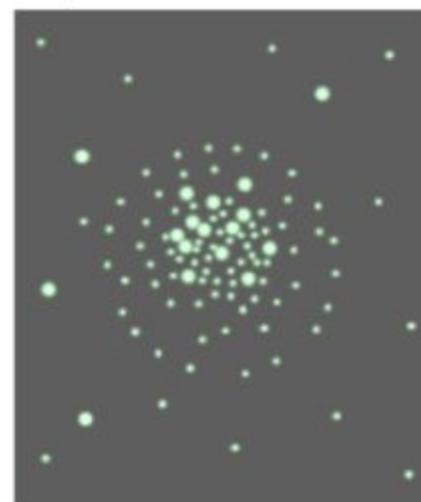
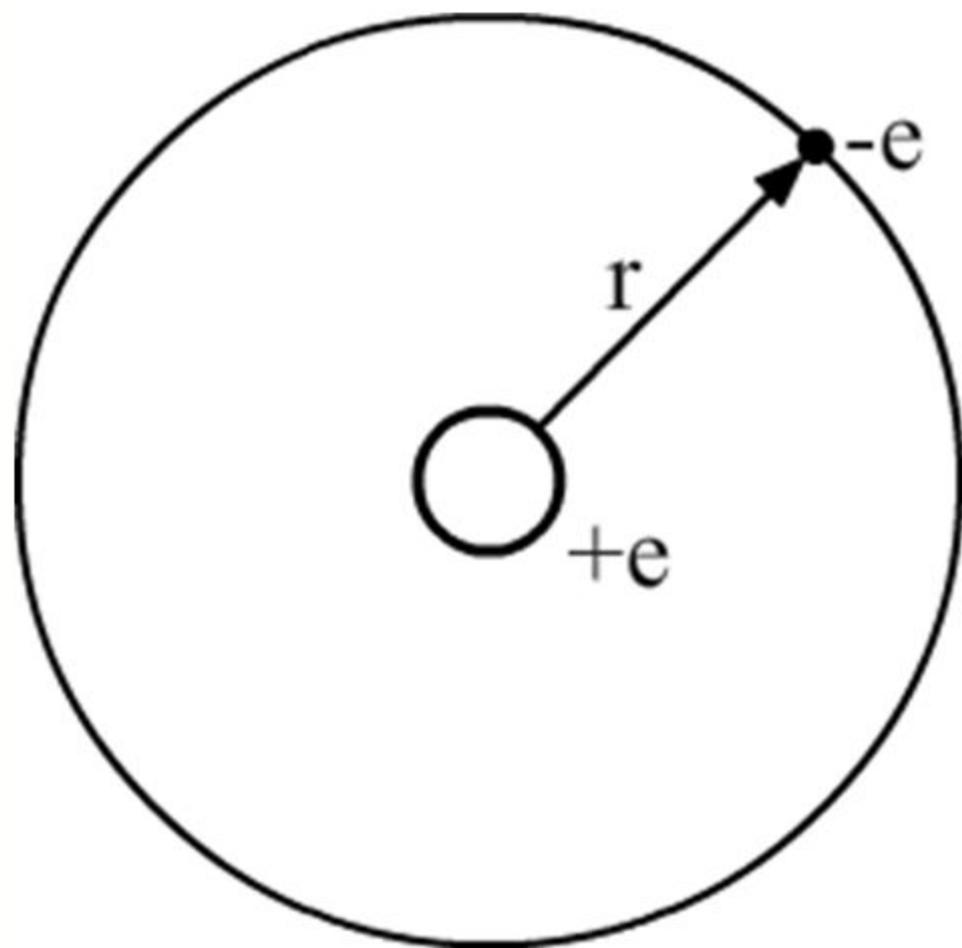


СХЕМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α - ЧАСТИЦ С ЯДРОМ

Атомное ядро – тело малых размеров, в котором сконцентрированы почти вся масса и весь положительный заряд атома.

Диаметр ядра порядка $10^{-12} - 10^{-13}$ см.

Атом водорода



В атоме водорода вокруг ядра обращается всего один электрон. Ядро было названо **протоном**.

$$m_p = 1836,1 \cdot m_e$$

Размер атома – это радиус орбиты его электрона.

Недостатки атома Резерфорда



- 1. Эта модель не согласуется с наблюдаемой стабильностью атомов.** По законам классической электродинамики вращающийся вокруг ядра электрон должен **непрерывно** излучать электромагнитные волны, а поэтому терять свою энергию. В результате электроны будут приближаться к ядру и в конце концов упадут на него.
- 2. Эта модель не объясняет наблюдаемые на опыте оптические спектры атомов.** Оптические спектры атомов не непрерывны, как это следует из теории Резерфорда, а состоят из узких спектральных линий, т.е. атомы излучают и поглощают электромагнитные волны лишь определенных частот, характерных для данного химического элемента.



К явлениям атомных масштабов законы классической физики неприемлемы.

Серия Бальмера

1885 г

видимый диапазон



$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$

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

Серия Лаймана

ультрафиолетовый диапазон

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n = 2, 3, 4, 5 \dots$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

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

$$R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$



Серия Пашена

инфракрасный диапазон

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n = 4, 5, 6 \dots$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\nu = cR \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Серия	Название серии
$n \rightarrow 1$	Лаймана (Ly)
$n \rightarrow 2$	Бальмера (H)
$n \rightarrow 3$	Пашена (P)
$n \rightarrow 4$	Брекета (B)
$n \rightarrow 5$	Пфунда (Pf)
$n \rightarrow 6$	Хэмфри
$n \rightarrow 7$	Хансена–Стронга

$$\nu = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n > m$$

Постулаты Бора

Первый постулат Бора: атомная система может находиться только в особых стационарных, или квантовых, состояниях, каждому из которых соответствует определенная энергия E_n . В стационарном состоянии атом не излучает.

E_3 _____

E_2 _____

E_1 _____



Нильс Бор
1885-1962

Постулат находится в противоречии с классической механикой (Энергия движущихся электронов может быть любой), с электродинамикой Максвелла, т.к. допускает возможность ускоренного движения без излучения электромагнитных волн.

Второй постулат Бора: излучение света происходит при переходе атома из стационарного состояния с большей энергией E_k в стационарное состояние с меньшей энергией E_n . Энергия излученного фотона равна разности энергий стационарных состояний.

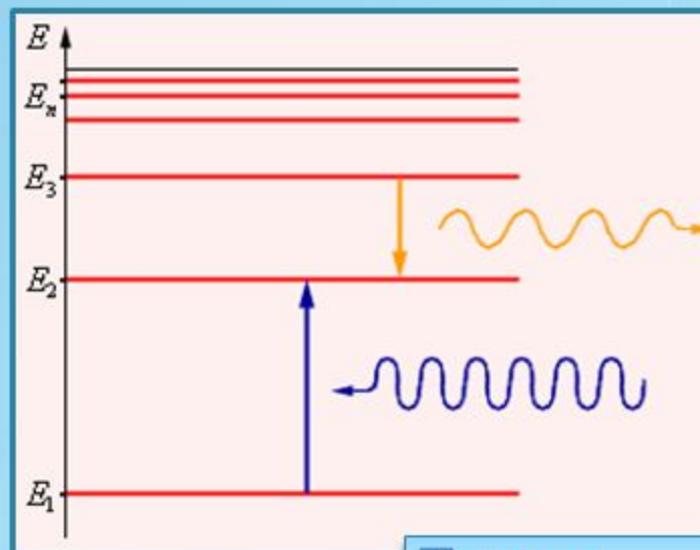
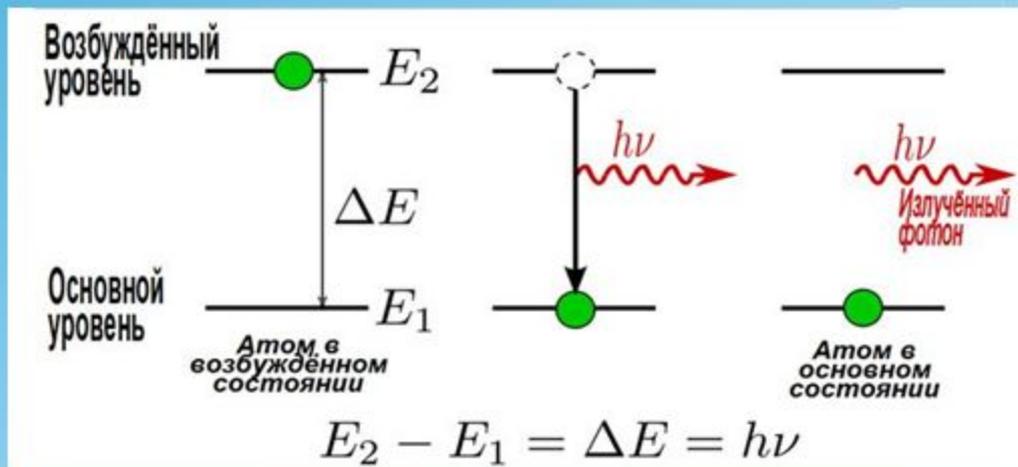
$$h\nu_{kn} = E_k - E_n$$



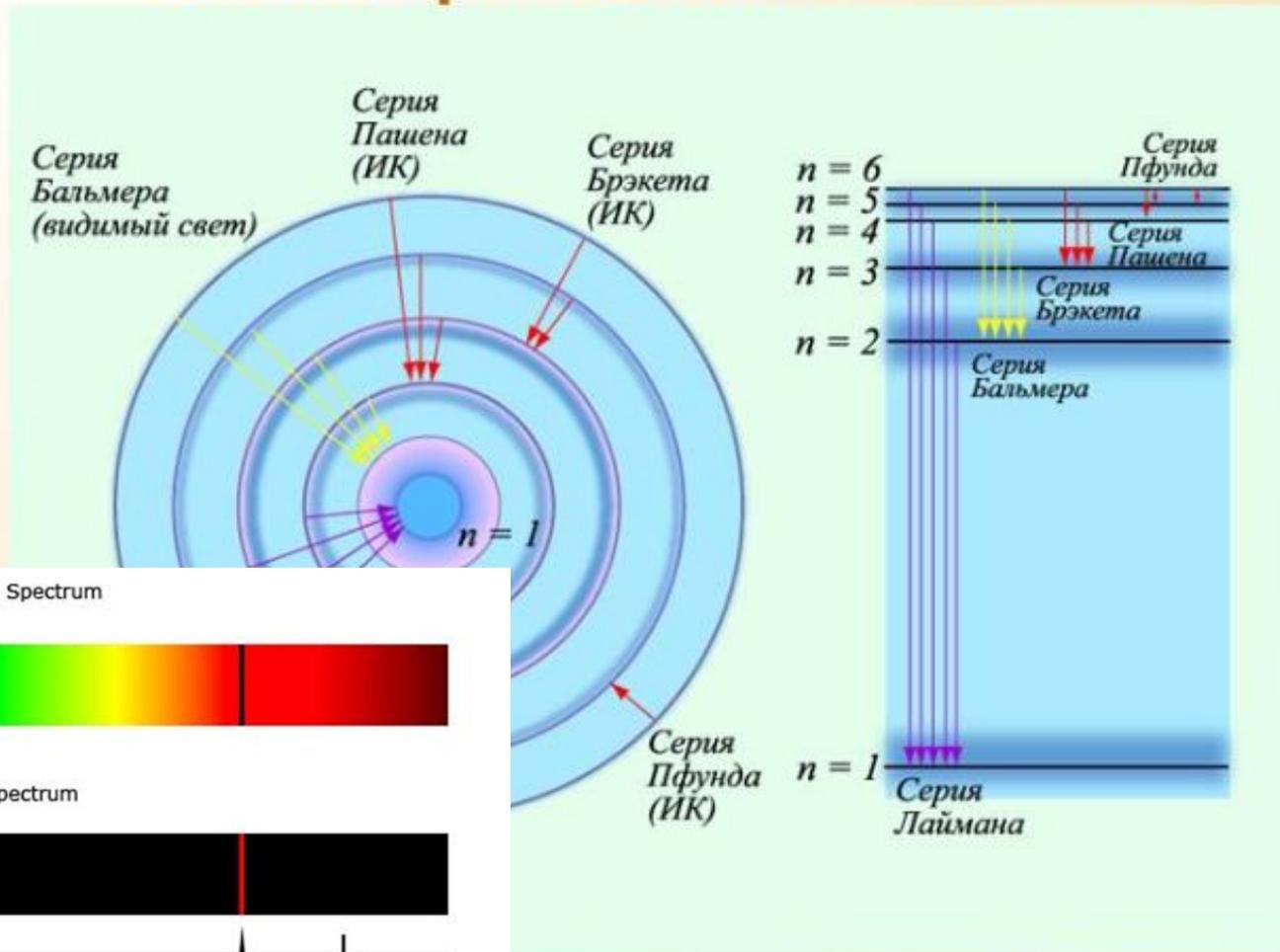
$$\nu_{kn} = \frac{E_k - E_n}{h} = \frac{E_k}{h} - \frac{E_n}{h}$$

При поглощении света атом переходит из стационарного состояния с меньшей энергией в стационарное состояние с большей энергией, при излучении – из стационарного с большей энергией в стационарное состояние с меньшей энергией.

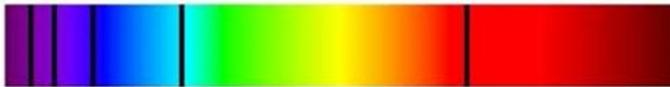
Второй постулат противоречит электродинамике Максвелла, т.к. частота излученного света свидетельствует не об особенностях движения электрона а лишь об изменении энергии атома



Атом водорода по Бору. Спектральные линии.



Hydrogen Absorption Spectrum



Hydrogen Emission Spectrum



400nm

700nm

H Alpha Line
656nm
Transition $N=3$ to $N=2$

[Назад](#)

Достоинства теории Бора:

- 1) Стала крупным шагом в развитии атомной физики и создания квантовой механики
- 2) Были объяснены атомные спектры и вычислены частоты спектральных линий атома водорода и водородоподобных ионов

Недостатки теории Бора:

- 1) Обладает внутренним противоречием: с одной стороны – применяет законы классической физики, с другой – постулаты квантовой механики
- 2) Теория не объясняет интенсивности спектральных линий
- 3) Невозможность описания спектра атома Не и других атомов

Гипотеза де Бройля и её экспериментальные подтверждения

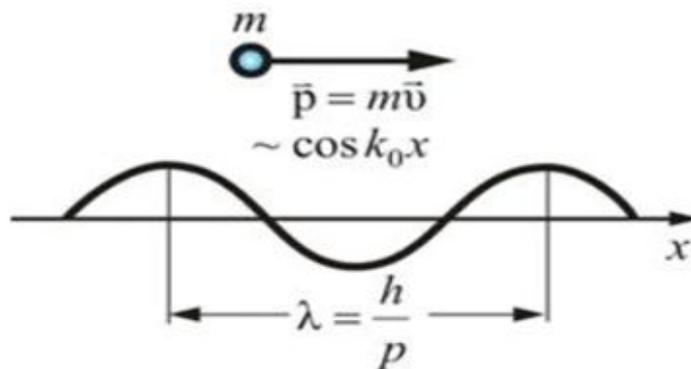
Установление корпускулярно-волнового дуализма в оптических явлениях имело очень большое значение для дальнейшего развития физики. Впервые была выявлена двойственная - корпускулярно-волновая - природа физического объекта - электромагнитного излучения. Естественно было ожидать, что подобная двойственность может не ограничиваться только оптическими явлениями.

В 1924 г французский физик *Луи де Бройль* выдвинул гипотезу, согласно которой корпускулярно-волновой дуализм имеет универсальный характер. Согласно *гипотезе де Бройля* каждая материальная частица обладает волновыми свойствами, причем соотношения, связывающие волновые и корпускулярные характеристики частицы остаются такими же, как и в случае электромагнитного излучения.

По гипотезе де Бройля движущейся частице, обладающей энергией E и импульсом p , соответствует волновой процесс,

длина волны которого определяется

соотношением:



$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Волновая функция

Первый постулат квантовой механики: Состояние частицы в квантовой механике описывается заданием волновой функции $\Psi(x, y, z, t)$, являющейся функцией пространственных координат и времени.

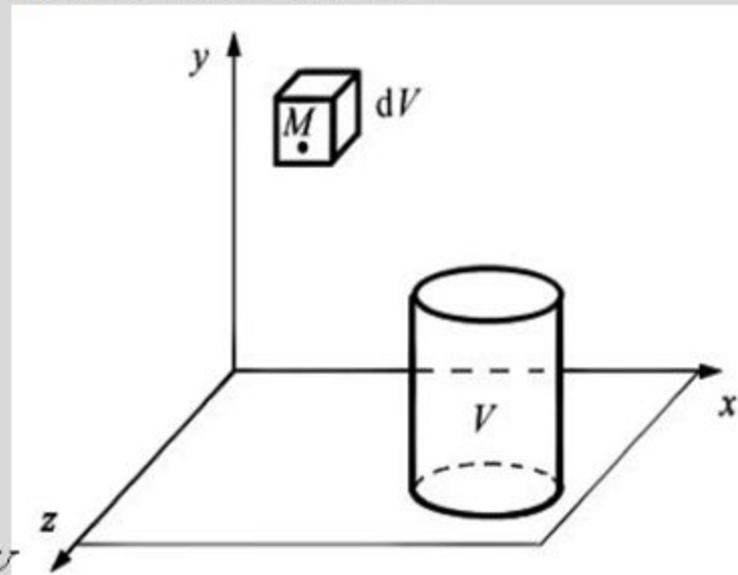
Второй постулат квантовой механики: вероятностный смысл волновой функции в квантовой механике: Квадрат модуля волновой функции $\Psi(x, y, z, t)$ определяет плотность вероятности w того, что в момент времени $t \geq 0$ частица может быть обнаружена в точке $M = M(x, y, z)$ пространства с координатами x , y и z :

$$w = \frac{dP}{dV} = |\Psi|^2$$

$$dP = |\Psi|^2 dV = \Psi^* \Psi dV$$

dP - вероятность того, что для заданного квантового состояния частицы в некоторый момент времени мы обнаружим частицу в элементарном объеме dV , окружающем точку M

$$P = \int dP = \int_V w dV \quad P = \int_V |\Psi|^2 dV \quad \text{или} \quad P = \int_V \Psi^* \Psi dV$$



Общее уравнение Шредингера



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(x, y, z, t) \cdot \Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

оператор
Лапласа;

$U(x, y, z, t)$ потенциальная
функция

$\Psi(x, y, z, t)$ волновая
функция частицы.



ШРЁДИНГЕР, ЭРВИН австрийский физик. Нобелевская премия по физике 1933 (с **П.Дираком**).

1. Квантовомеханическая картина строения атома

Решение задачи об энергетических уровнях электрона для водорода (а также водородных систем: атома гелия He^+ , лития Li^{2+} и др.) сводится к задаче о движении электрона в кулоновском поле ядра.

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром, обладающим зарядом Ze (для атома водорода $Z = 1$)

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

где r – расстояние между электроном и ядром.

Состояние электрона в атоме водорода описывается волновой функцией Ψ , удовлетворяющей стационарному уравнению

Шредингера:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad (3)$$

E – полная энергия электрона в атоме.

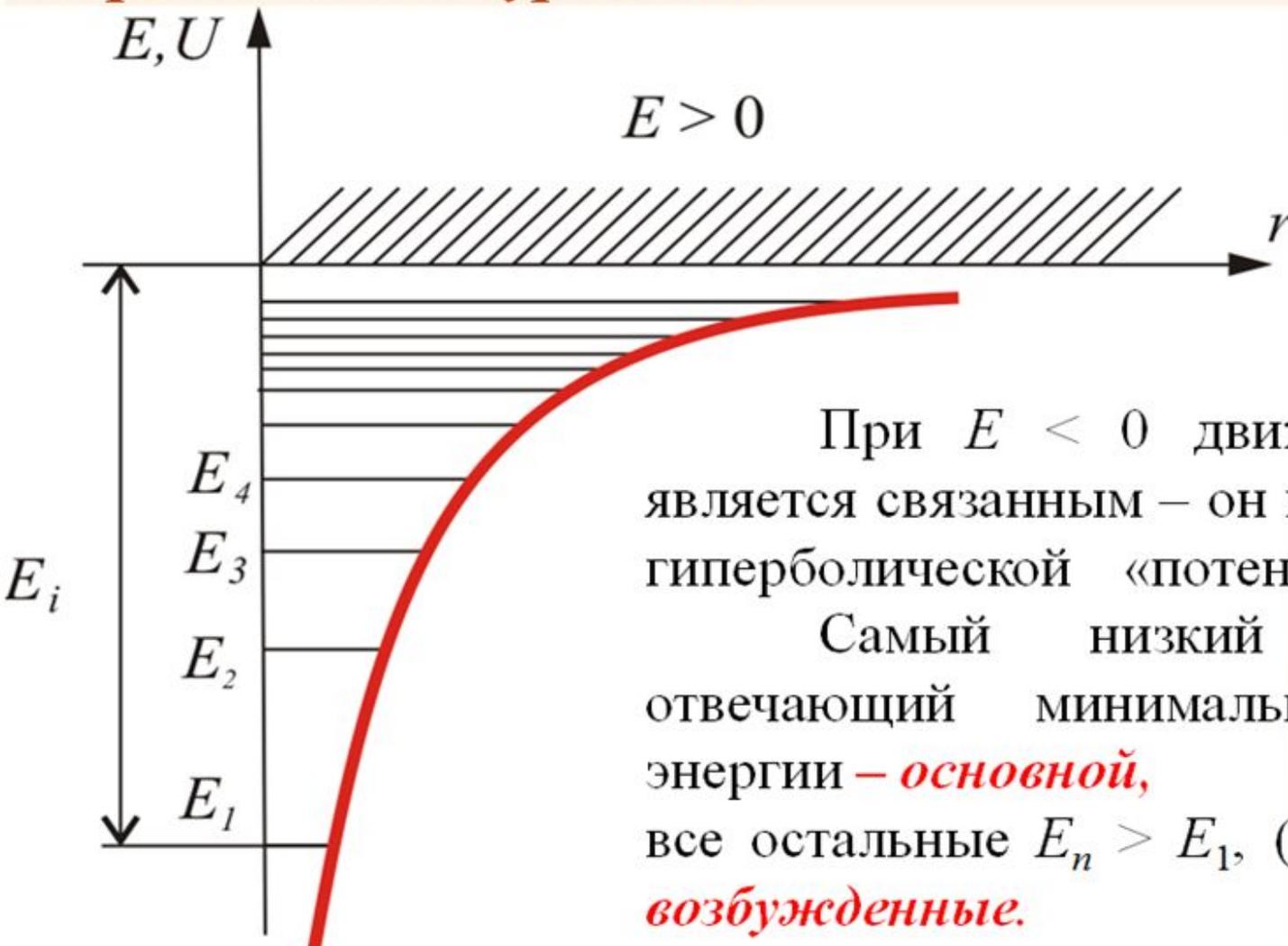
$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ - потенциальная энергия

Уравнения типа (3) *имеют решение, удовлетворяющее однозначности, конечности и непрерывности волновой функции Ψ , только при собственных значениях энергии:*

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m e^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2}$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, т.е. дискретного набора отрицательных значений энергии.

Как и в случае «потенциальной ямы» с бесконечно высокими стенками, *решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к появлению дискретных энергетических уровней:*



При $E < 0$ движение электрона является связанным – он находится внутри гиперболической «потенциальной ямы».

Самый низкий уровень E_1 , отвечающий минимальной возможной энергии – *основной*, все остальные $E_n > E_1$, ($n = 2, 3, 4, \dots$) – *возбужденные*.

2. Квантовые числа

В квантовой механике доказывається, что уравнению Шредингера Ψ_{nlm} удовлетворяют *собственные функции*, определяемые *тремя квантовыми числами*:

- *главным n ,*
- *орбитальным l*
- *магнитным m .*

Как уже сказано в предыдущих параграфах – *главное квантовое число n , определяет энергетические уровни электрона* в атоме и может принимать любые целочисленные значения начиная с единицы ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Главное квантовое число n характеризует расстояние электрона от ядра – радиус орбиты.

В атомной физике состояния электрона, соответствующие главному квантовому числу n , ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) принято обозначать буквами K, L, M, N, \dots

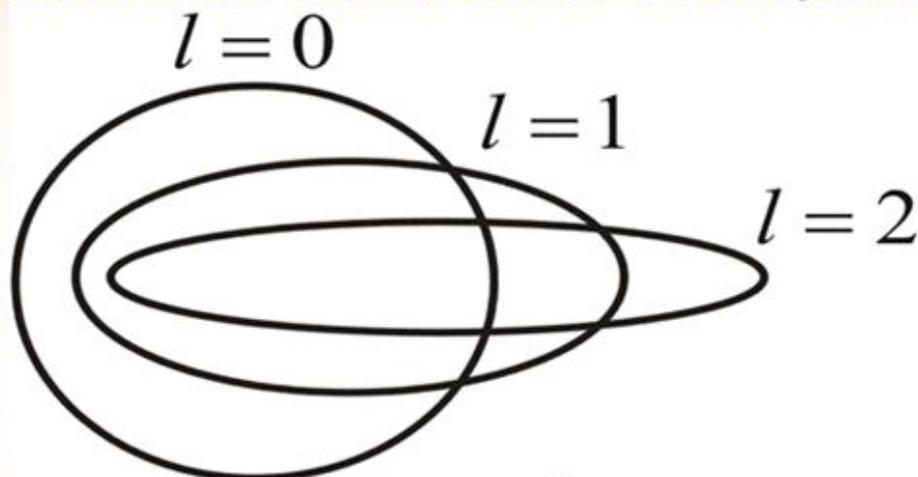
	1	2	3	4
n	K	L	M	N

Орбитальное квантовое число

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

характеризует эллиптичность орбиты электрона и определяет момент импульса электрона L

$$L_e = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$



Состояния, соответствующие орбитальному числу $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, также обозначаются буквами s, p, d, f, \dots

	0	1	2	3
<i>l</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

Квадрат модуля функции $|\Psi|^2$

характеризует вероятность найти электрон в заданной точке. **Область пространства, в которой высока вероятность обнаружить электрон (не менее 0,90), называют орбиталью.**

Атомная орбиталь - это геометрический образ, отвечающий объему пространства вокруг атомного ядра, который соответствует 90%-ой вероятности нахождения в этом объеме электрона (как частицы) и одновременно 90%-ой плотности заряда электрона (как волны).

Электронное облако s-электронов первого энергетического уровня обладает сферической симметрией (имеет форму шара). Электронные облака s-электронов 2, 3 и последующих энергетических уровней, так-же обладают сферической симметрией (шарообразная форма); но волновая функция, описывающая форму электронного облака, меняется более сложным образом и не является монотонной. Если в случае 1s-электронов, график радиального распределения электронной плотности имеет один максимум, то графики радиального распределения электронной плотности 2s- и 3s-электронов, имеют соответственно два и три максимума. При этом главный максимум располагается тем дальше от ядра, чем больше значение главного квантового числа.

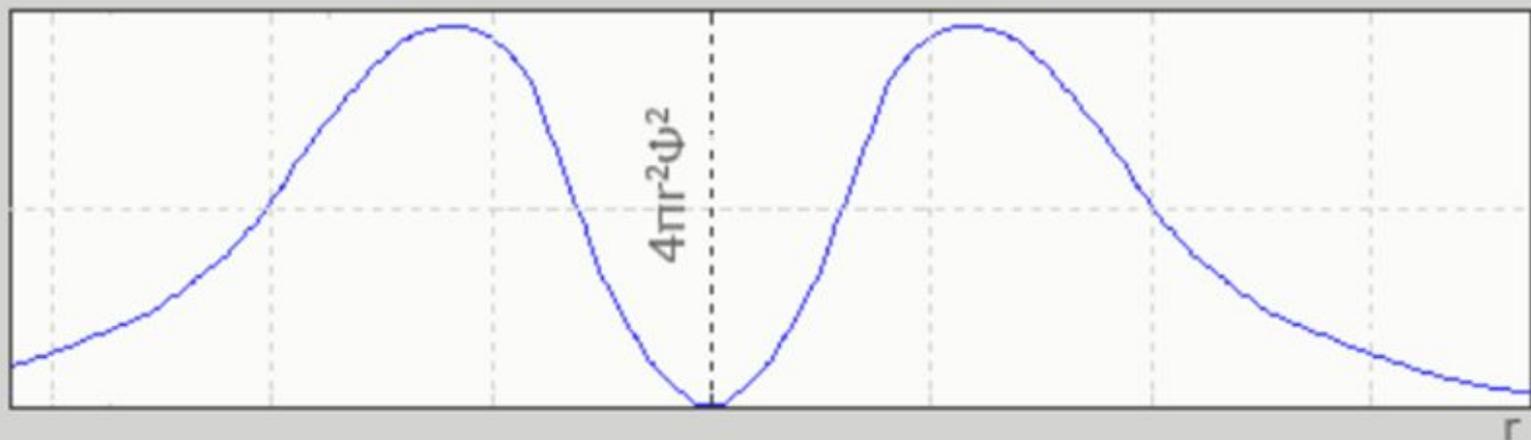
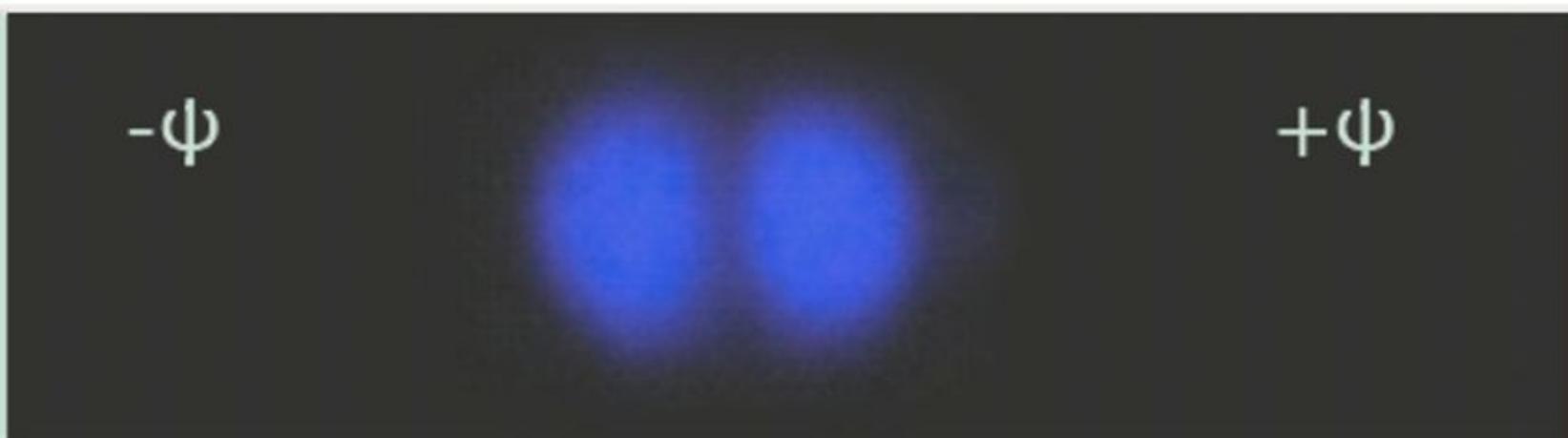


График радиального распределения вероятности для 2p-электрона

Радиально распределение электронной плотности в электронных облаках последующих 3p-(два максимума) 4p-электронов (3 максимума), так-же, будет иметь "слоистый" характер, при этом, наибольший максимум располагается все дальше от ядра. Знак волновой функции электронного облака p-электронов имеет значение + или - в разных частях.

3. Пространственное квантование (магнитное квантовое число)

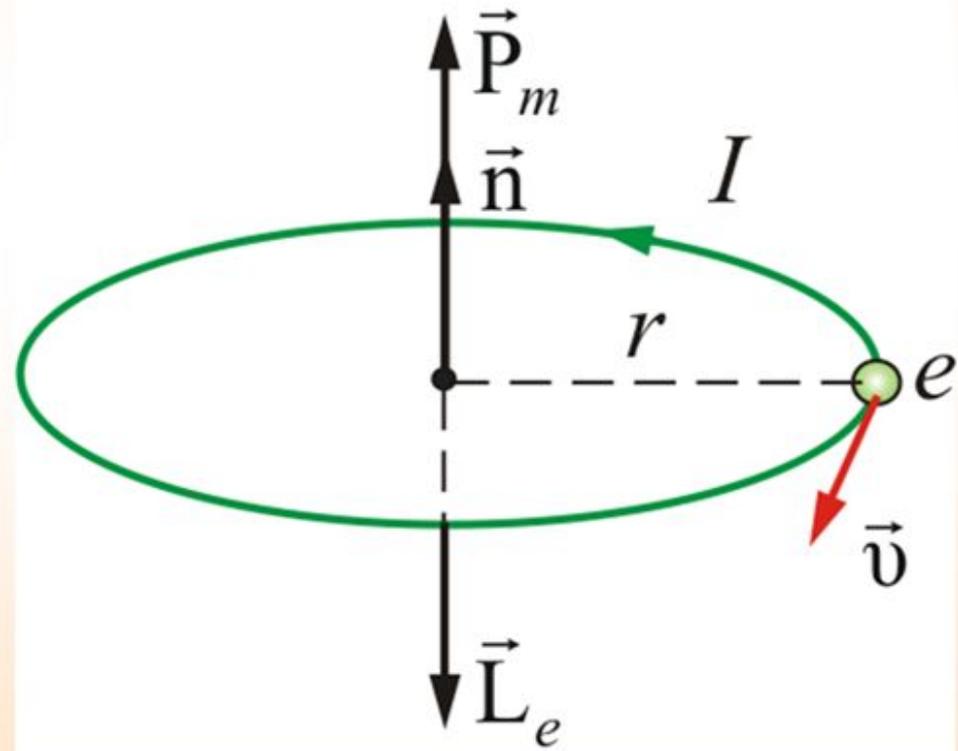
В квантовой механике строго доказывается (это следует из решения уравнения Шредингера), что *проекция (L_z) вектора \vec{L} на направление внешнего поля (z) может принимать лишь целочисленные значения кратные \hbar*

$$L_z = m\hbar$$

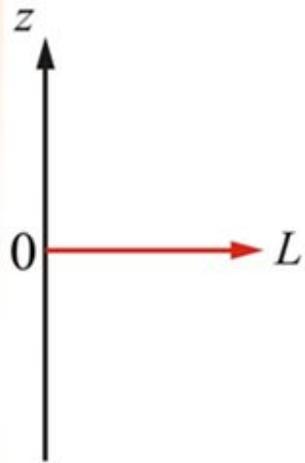
$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ – магнитное квантовое число.

l – орбитальное квантовое число,

Таким образом, \vec{L} может принимать $(2l + 1)$ ориентаций в пространстве.



Возможные ориентации вектора \vec{L} в состояниях s, p, d .

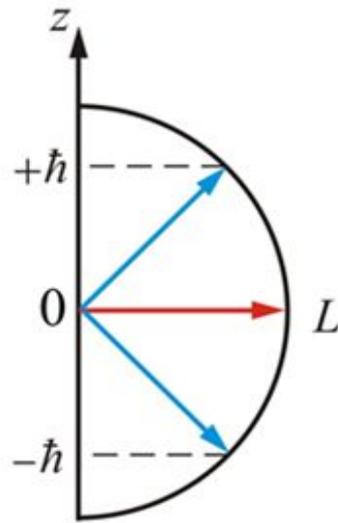


s-состояние

$$l = 0$$

$$m = 0$$

$$L_z = 0$$

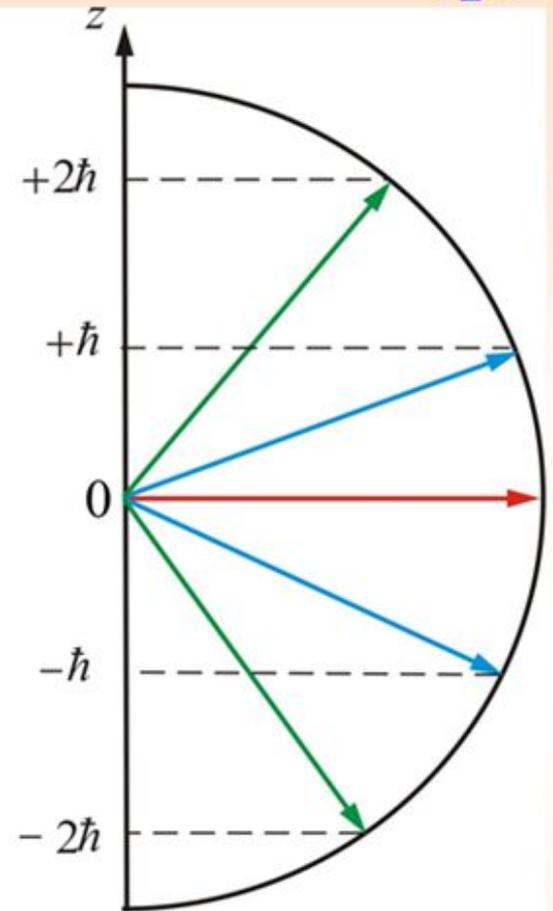


p-состояние

$$l = 1$$

$$m = 0, \pm 1$$

$$L_z = 0, \pm \hbar$$



d-состояние

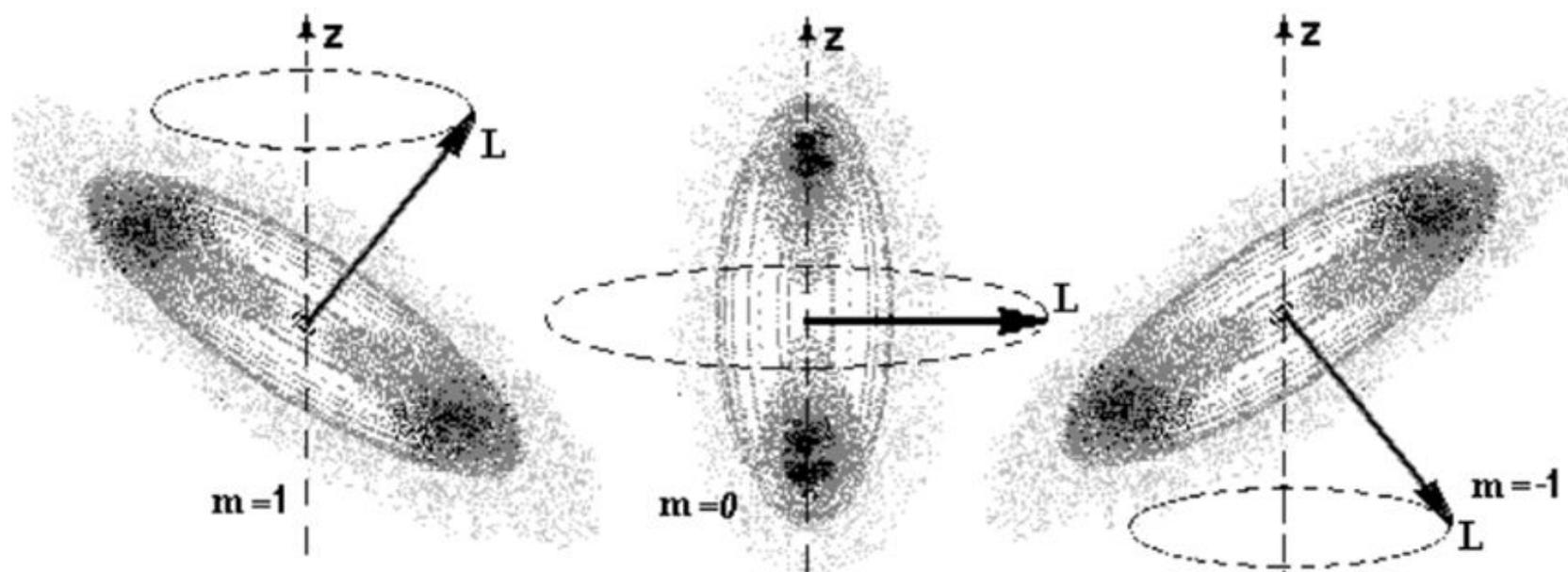
$$l = 2$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$L_z = 0, \pm \hbar, \pm 2\hbar$$

Таким образом, пространственное квантование приводит к «расщеплению» энергетических уровней на ряд подуровней.

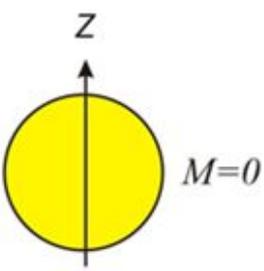
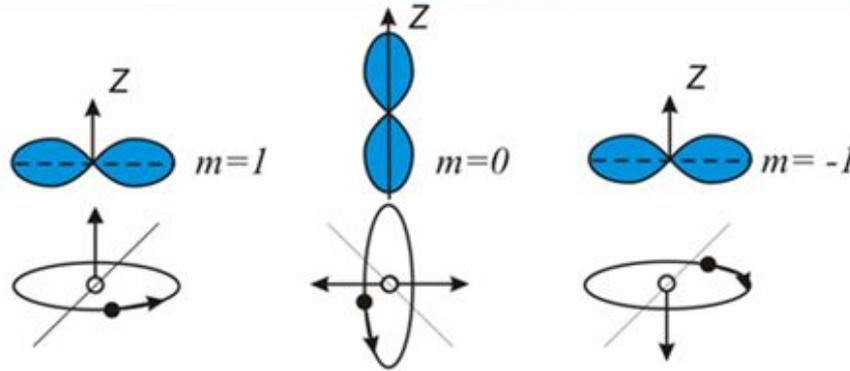
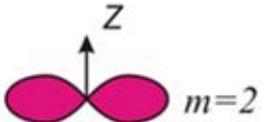
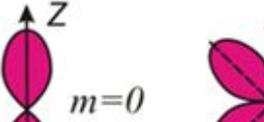
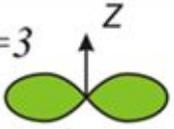
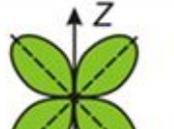
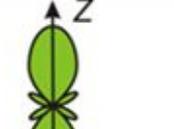
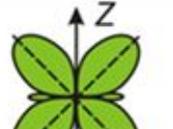
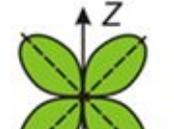
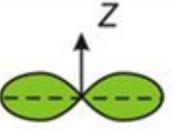
Электронные облака атома водорода и прецессия моментов импульса в состояниях $n = 2, l = 1$ для $m = 1, 0, -1$



Если в этих состояниях определить наиболее вероятные расстояния электрона от ядра, то они будут равны радиусам соответствующих Боровских орбит. Таким образом, хотя квантовая механика не использует представление о движении электрона по определенным траекториям, тем не менее, радиусам Боровских орбит и в этой теории можно придать определенный физический смысл.

Орбитали часто называют подоболочками оболочек, поскольку они характеризуют формы

разных орбит, на которых можно обнаружить электроны, находящиеся в одной оболочке (при заданном квантовом числе n).

s-электроны	$l=0$ 	p-электроны	$l=1$ 				
d-электроны	$l=2$ 						
f-электроны	$l=3$ 						

4. Правила отбора

Квантовые числа n , l , m_l позволяют более полно описать спектр испускания (поглощения) атома водорода, полученный в теории Бора.

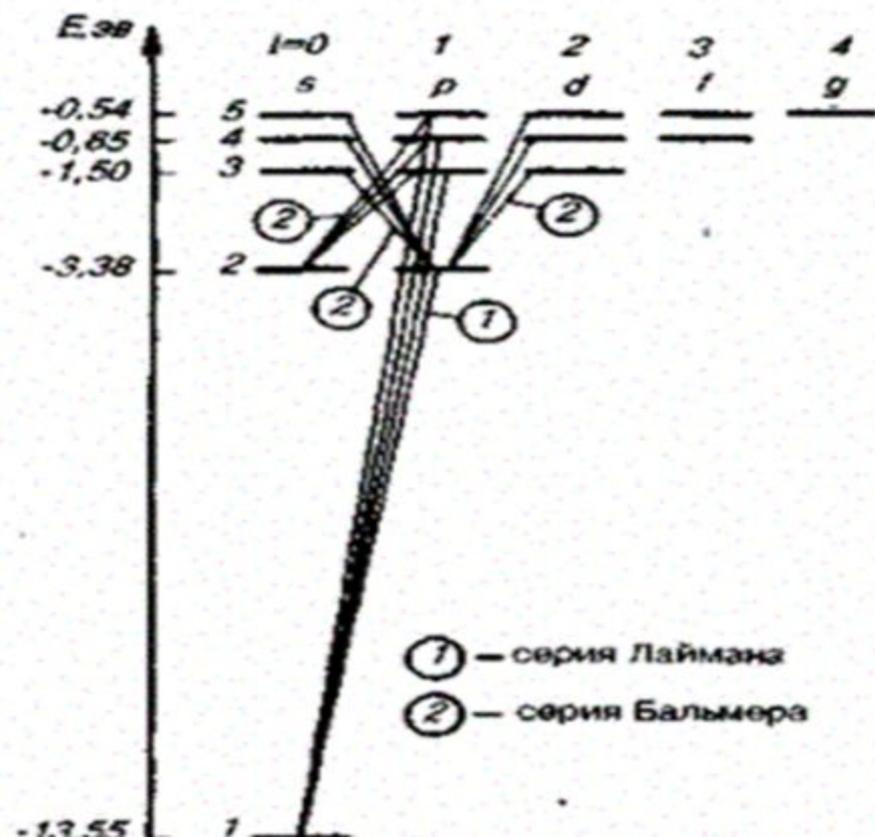
Правилами отбора называют ограничения и запрет на переходы между уровнями квантомеханической системы с поглощением или излучением фотона, наложенные законами сохранения и симметрией.

Для орбитального квантового числа:

$$\Delta l = \pm 1$$

Для магнитного квантового числа:

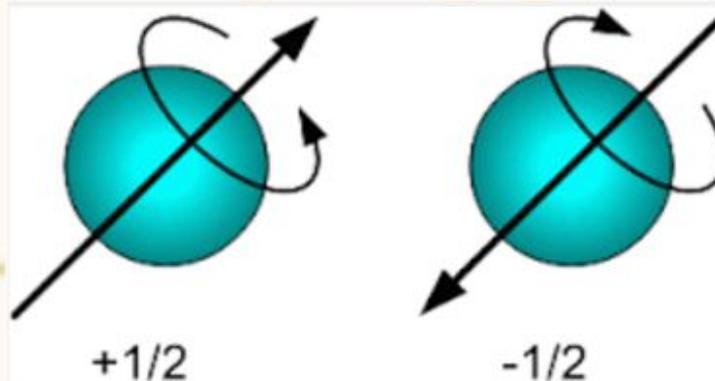
$$\Delta m = 0, \pm 1$$



Все эти трудности квантовой теории были преодолены, когда в 1925 г. С.Гаудсмит и Дж.Уленбек выдвинули теорию о том, что сам электрон является носителем *"собственных" механического и магнитного моментов*, не связанных с движением электрона в пространстве. Эта гипотеза получила название гипотезы о спине электрона.

Первоначально предполагалось, что спин обусловлен вращением электрона вокруг своей оси. Однако, такая модель вращающегося заряженного шарика оказалась несостоятельной. Прежде всего, расчет показал, что ни при каких допустимых (т.е. меньше скорости света) скоростях нельзя вращением электрона индуцировать магнитный момент, равный по величине магнетону Бора. Кроме того, величина гиромагнитного отношения собственного магнитного и механического моментов, рассчитанная для модели вращающегося электрона, оказалась в два раза меньше, чем получаемая в опытах.

Спин электрона не имеет классического аналога. Он характеризует внутреннее свойство квантовой частицы, связанное с наличием у нее дополнительной степени свободы. Количественная характеристика этой степени свободы $s=1/2$ - спин является для электрона такой же величиной как, например, его масса и заряд.



Проекции собственных моментов на выделенное направление определяются *спиновым квантовым числом*

$$m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2}.$$

Квантовое состояние электрона в атоме следует определять набором *четырёх квантовых чисел*:

Название	Символ	Возможные значения
Главное квантовое число	n	1, 2, 3, ...
Орбитальное квантовое число	l	0, 1, 2, 3, ... ($n - 1$)
Магнитное квантовое число	m	$-l, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, +l$
Спиновое квантовое число	m_s	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

При этом каждому значению главного квантового числа соответствует

$$2 \sum_0^{n-1} (2l + 1) = 2n^2$$

возможных комбинаций других квантовых чисел.

4. Принцип Паули

Обобщая опытные данные, В. Паули сформулировал *принцип*, согласно которому *системы фермионов встречаются в природе только в состояниях, описываемых антисимметричными волновыми функциями* (квантовомеханическая формулировка принципа Паули).

В системе одинаковых фермионов любые два из них не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии.

Распределение электронов в атоме происходит по принципу Паули:

в одном и том же атоме, не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел n , l , m , m_s .

$$Z(n, l, m, m_s) = 0 \text{ или } 1,$$

где $Z(n, l, m, m_s)$ число электронов, находящихся в квантовом состоянии, описываемым набором четырех квантовых чисел: n, l, m, m_s .

Таким образом, принцип Паули утверждает, *что два электрона, связанные в одном и том же атоме различаются значениями по крайней мере одного квантового числа.*

Распределение электронов по квантовым уровням

Электронная оболочка (слой)	Главное квантовое число n	Побочное квантовое число l	Квантовое состояние электрона	Магнитное квантовое число m	Суммарное число орбиталей n^2	Максимальное число электронов на энергетических подуровнях	Максимальное число электронов на энергетических уровнях $2n^2$
K	1	0	s	0	1	2	2
L	2	0	s	0	1 } 3 } 4	2 } 6 }	8
		1	p	+1, 0, -1			
M	3	0	s	0	1 } 3 } 9 5 }	2 } 6 } 10 }	18
		1	p	+1, 0, -1			
		2	d	+2, +1, 0, -1, -2			
N	4	0	s	0	1 } 3 } 16 5 } 7 }	2 } 6 } 10 } 14 }	32
		1	p	+1, 0, -1			
		2	d	+2, +1, 0, -1, -2			
		3	f	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3			