

Лкц_42

Атомная физика

Микрочастица в трехмерном пространстве.

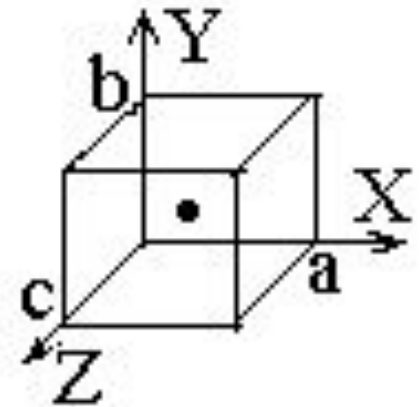
Уравнение Шредингера $\frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi$,
записанное нами для одномерного случая, легко
обобщается на трехмерное пространство с
декартовой системой координат (X, Y, Z):

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi \quad (42.1)$$

Полагаем, что волновая функция и потенциальная
энергия зависят от трех пространственных
координат: $E(x,y,z)$, $U(x,y,z)$

Пусть частица ограничена тремя парами стенок во взаимно перпендикулярных направлениях, т.е. находится в прямоугольной полости. Возьмем систему координат с осями параллельными полости.

Как и в классическом случае, движение частицы можно разложить на три независимых движения вдоль координатных осей



Такое разложение справедливо потому что при отражении частицы от стенки изменяется только одна проекция скорости, две другие остаются неизменными. Независимость движений вдоль координатных осей означает возможность представить волновую функцию в виде трех независимых компонент, каждая из которых зависит от одной координаты.

В силу того, что амплитуда волновой функции представляет вероятность нахождения частицы где-либо, а вероятность независимых событий равна произведению вероятностей каждого из них, можем записать выражение для волновой функции в виде произведения:

$$\psi(x,y,z)=\psi(x)*\psi(y)*\psi(z) \quad (42.2)$$

Каждая из волновых функций: $\psi(x), \psi(y), \psi(z)$ уже определена при рассмотрении одномерной задачи, следовательно:

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

Где n_x, n_y, n_z – любые натуральные числа. Подставим это выражение в уравнение Шредингера и положим, что внутри ящика потенциальная энергия равна нулю: $U=0$, тогда получим:

$$\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \pi^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

Это равенство определяет возможные значения энергии, которые определяются тройкой натуральных чисел и представляют собой дискретный ряд значений. Поскольку

$$h=2\pi\hbar, \text{ получим: } E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

Новым результатом, в сравнении с одномерным движением, является возможность совпадения энергетических уровней с разным набором квантовых чисел. Например

для кубического ящика, когда $a=b=c=l$, $E = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ величина энергии будет одинаковой при $n_x=1, n_y=1, n_z=2$ и $n_x=1, n_y=2, n_z=1$ и $n_x=2, n_y=1, n_z=1$. Такая ситуация называется вырождением энергетического уровня.

Движение электрона в атоме водорода определяется центральной симметрией поля его ядра. Потенциальная энергия электрона в этом поле равна $U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$.

Получить определенные значения квантовых чисел в декартовой системе координат невозможно. Поэтому для решения уравнения Шредингера используется сферическая система координат и уравнения вращательного движения. Как известно, уравнения поступательного и вращательного движений в классической механике одинаковы по форме, если вместо массы m использовать момент инерции $J=mr^2$, вместо импульса p – момент импульса $L=pr$. При этом сферически симметричные решения уравнения Шредингера будут похожи на решения в прямоугольной системе координат, с тремя квантовыми числами.

Эти числа обозначают буквами n , l , m и называются **Квантовыми числами**

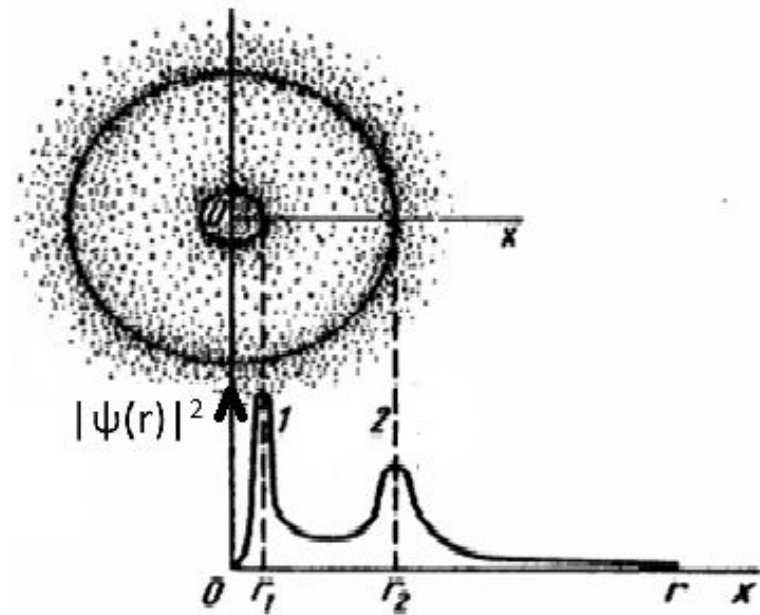


Орбиталью электрона (атомной орбиталью) называется совокупность положений электрона в атоме, характеризующихся определенными значениями квантовых чисел n , l , m ,

Буквой n обозначено т.н. главное квантовое число, определяющее радиальную зависимость волновой функции электрона, т.е. удаленность электрона от ядра. Главное квантовое число определяет энергетические уровни электрона в атоме:

$$E = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (42.3)$$

На рисунке показан график зависимости квадрата модуля радиальной компоненты волновой функции от расстояния r до ядра. Для некоторых расстояний имеем максимумы. Эти расстояния соответствуют атомным



Буква l обозначает квантовое число, определяющее момент импульса электрона, это число называют *орбитальным квантовым числом*. Модуль момента импульса электрона выражается через l :

$$L = \sqrt{l(l + 1)} \cdot \hbar \quad (42.4)$$

Квантовое число l может принимать любые целые значения, меньшие n :

$$l=0, 1, 2, \dots (n-1). \quad (42.5)$$

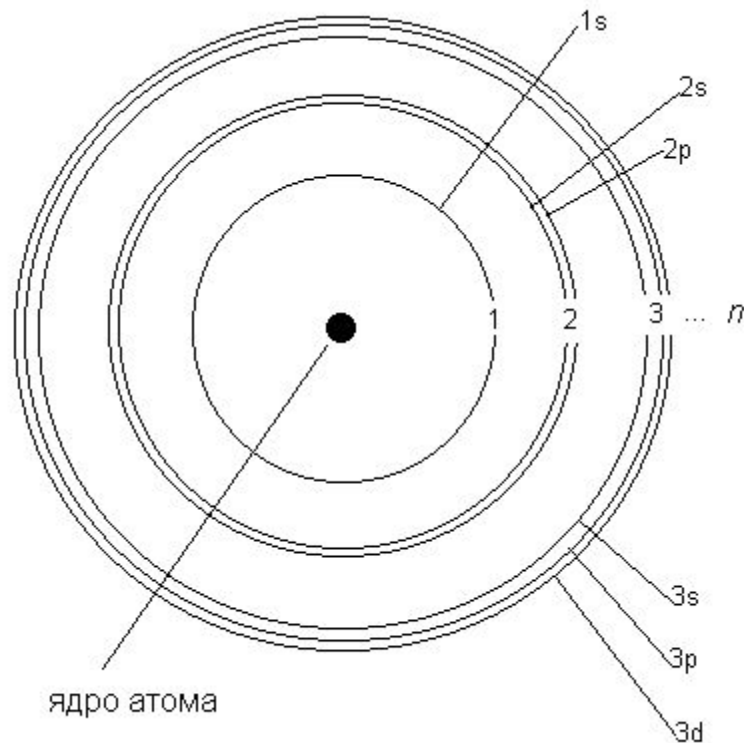
Таким образом, каждому значению n соответствует n возможных значений l . Квантовое число l характеризует форму орбитали. На следующем слайде показаны рассчитанные формы орбиталей для различных значений l .

Орбитальное квантовое число (l) может принимать целочисленные значения, меньшие главного квантового числа – n . Например, если $n=5$, то l может иметь значения 0, 1, 2, 3, 4. Спектроскописты присвоили каждому из возможных значений 1 букву.

Величина l определяет форму орбитали электрона.

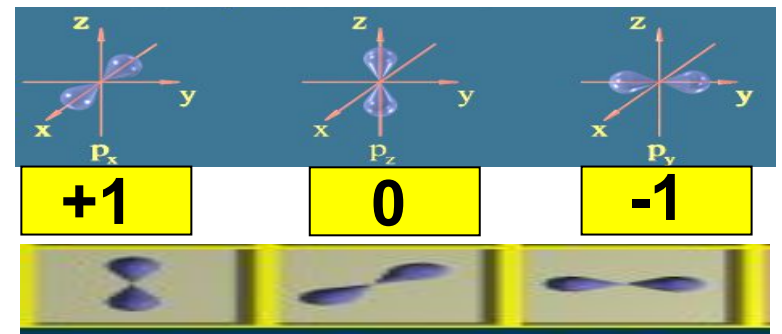
значение	обозначение	форма
$l=0$	s	
$l=1$	p	
$l=2$	d	
$l=3$	f	

Каждому значению главного квантового числа n соответствует энергетический уровень. Кроме того, каждому n соответствует n возможных значений l . Состояния с одинаковыми n и различными l называются энергетическими подуровнями.



Магнитное квантовое число (m_ℓ)

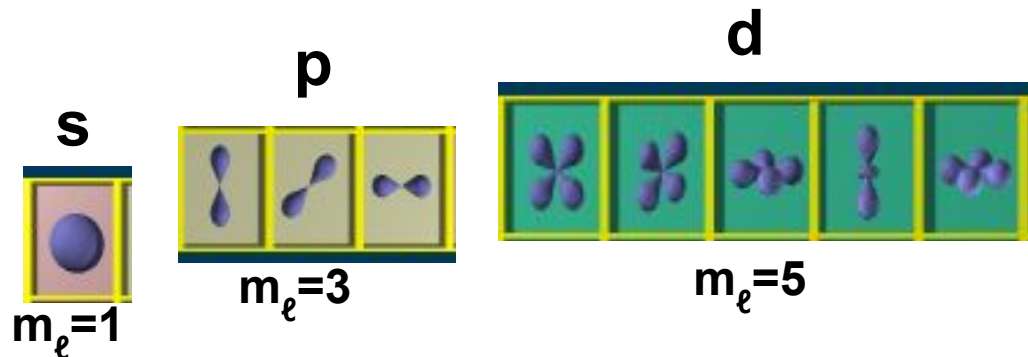
характеризует пространственную ориентацию атомной орбитали одного подуровня по осям X , Y , Z или число неповторяющихся направлений движения электрона принимает значения: целых чисел от $-l$ до $+l$, включая 0 .



f -орбиталь



$m_\ell = 7$



Для каждого значения l разрешено $(2l + 1)$ значений m .

Например, $l=4$ (f – подуровень). Тогда возможные значения m следующие:

$$-4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$$

Получаем 9 возможных ориентаций орбитали f.

Все орбитали одного подуровня l при отсутствии внешнего магнитного поля обладают одинаковой энергией, но по разному ориентированы относительно друг друга

Излучение и поглощение света атомами.

Электрон, находящийся на энергетическом уровне выше основного ($n > 1$), может с определенной вероятностью и перейти на более низкий энергетический уровень и испустить фотон. Такой процесс называется спонтанным излучением. Если у атома водорода два уровня различаются по энергии на несколько электронвольт, то амплитуда вероятности перехода между этими уровнями оказывается такой, что типичное время, необходимое для процесса испускания фотона, составляет порядка 10^{-8} с.

Если фотон испускается в результате перехода между уровнями с энергиями E_{n1} и E_{n2} , то его энергия будет равна разности энергий электрона на этих уровнях:

$$h\nu = E_{n1} - E_{n2} \quad (42.6)$$

Это соотношение определяет частоту колебаний или длину волны фотона. Исследуя спектры излучения атомов, т.е. измеряя длины волн испускаемого света удастся определить энергии их энергетических уровней.

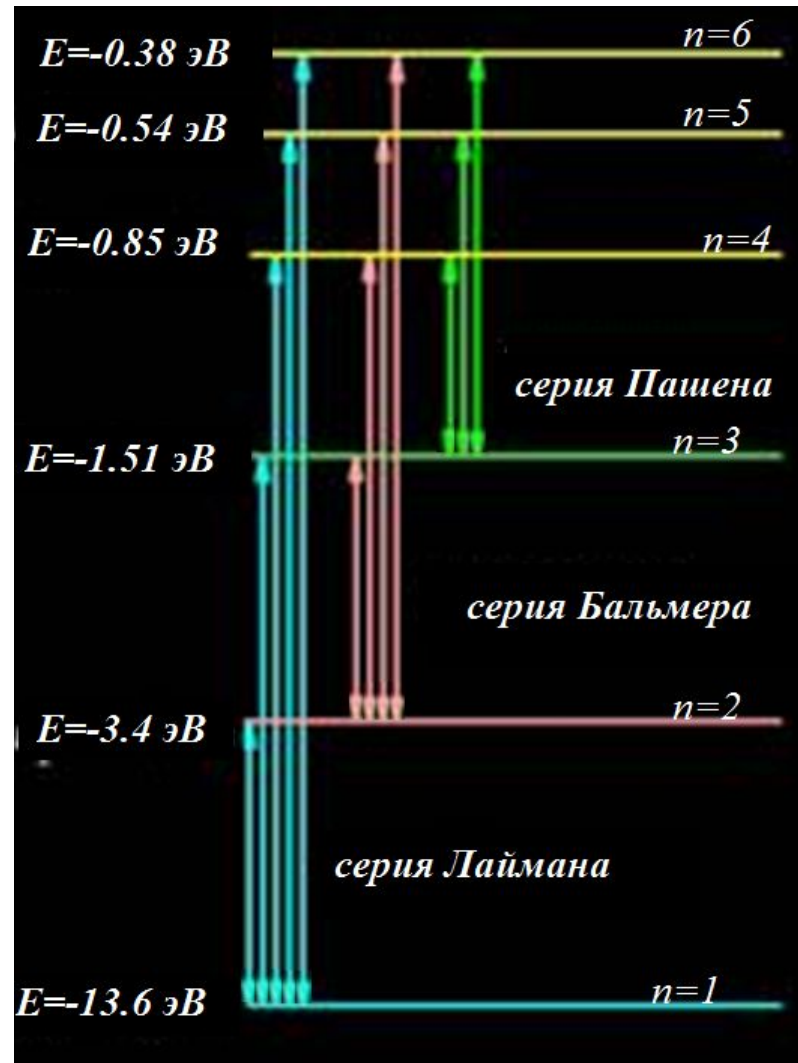
Имея формулу (42.3) для энергетических уровней атома водорода, можем получить выражение для всех возможных частот или длин волн испускаемых фотонов:

$$h\nu = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (42.7)$$

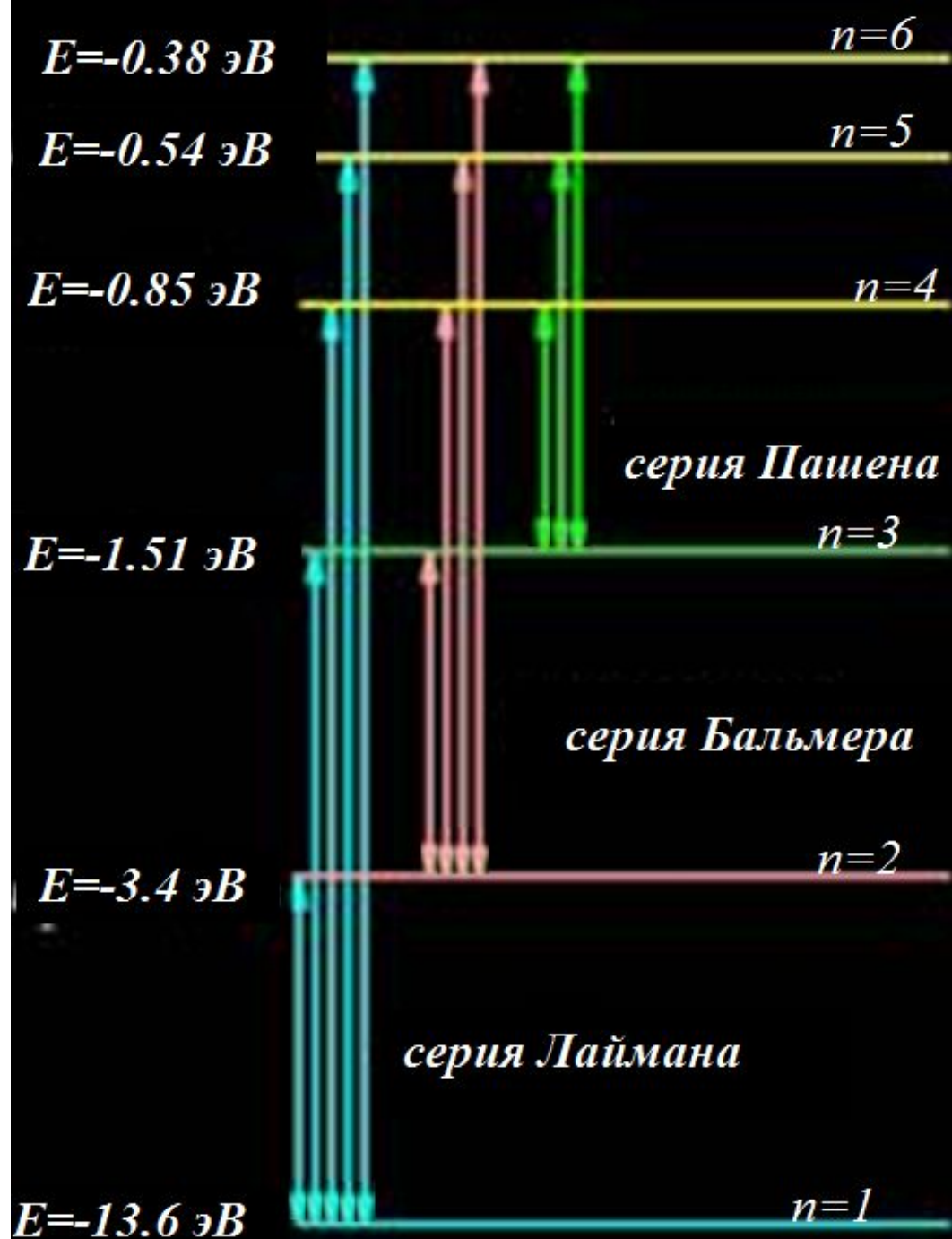
Где n_1 и n_2 – главные квантовые числа конечного и начального состояний.

Спектральной серией называется совокупность переходов с общим нижним уровнем. Например, серию Лаймана создают переходы атома водорода на первый уровень: $n_1=1$.

Стрелками показаны переходы атома водорода между различными энергетическими уровнями и соответствующие этим переходам спектральные серии. Серия Лаймана ($n_1=1$) целиком находится в ультрафиолетовой области. Серия Бальмера ($n_1=2$) занимает видимую часть спектра. Серия Пашена ($n_1=3$) находится в инфракрасной части



Переходы, показаны
двунаправленными
стрелками:
Сверху вниз –
излучение, снизу
верх – поглощение
света.

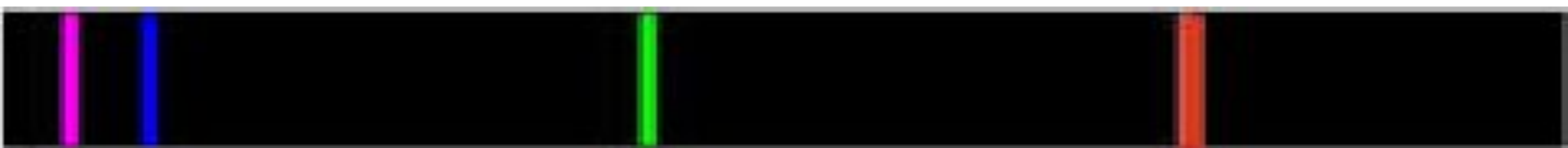


Исследование спектра излучения водорода показывает безупречность формулы (42.7), включая величину константы, стоящей перед скобкой.

$2.18 \cdot 10^{-18}$ Дж. В спектральных измерениях используют величину, обратную длине волны – приведенное волновое число. Для него формула (42.7) примет следующий вид

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8C\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (42.8)$$

Где C – скорость света. Коэффициент перед скобкой называется постоянной Ридберга и имеет значение: $R = 1.097 \cdot 10^7 \text{ 1/м}$. Фото со спектрометра



Пятиминутка: Рассчитать длины волн в спектре излучения атома водорода, соответствующих переходам серии Бальмера. Постоянную Ридберга для $1/\lambda$ равна $R_V = 1.097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$.

Фундаментальные природные закономерности: законы сохранения энергии, импульса, момента импульса являются выражением свойств времени и пространства. Закон сохранения энергии – следствие однородности времени. Закон сохранения импульса – следствие однородности пространства. Закон сохранения момента импульса – следствие изотропности пространства (свойства пространства одинаковы во всех направлениях). Ограничение субнаночастицы в пространстве, как мы видели, приводит к сюрпризу: квантованности ее импульса (импульс

Аналогичный сюрприз можно ожидать от враща-тельного движения частицы. Ее момент импульса также будет квантован и иногда не сможет прини-мать нулевого значения. Это означает, что частица будто бы всегда вращается. Для количественного выражения этого вращения вводится параметр - **спин**.

Аналогично тому , как импульс частицы пропорционален постоянной планка. Момент импульса (точнее, его проекция) определяется через эту же постоянную:

$$L = \hbar s,$$

где коэффициент s –спиновое число частицы. Проявление спина электрона было

Значение спинного числа (s) определяется свойствами симметрии частицы. Если она абсолютно симметрична, т.е. при повороте на любой угол совещается с собой (шар), то $s=0$. Если для самосовмещения частицы ее достаточно повернуть на 180° (например, заточенный с двух сторон карандаш), то спинное число равно 2. Если для самосовмещения требуется поворот на 360° (заточенный с одной стороны карандаш), то $s=1$. Такие частицы названы бозонами. Фотон – бозон.

Можно представить ситуацию в которой для самосовмещение необходим поворот на 720° . В

С учетом спинового числа состояние электрона в атоме характеризуется 4 квантовыми числами, которые обозначаются n, l, m, s .

Между первыми тремя имеется связь:

n – натуральное число: 1, 2, 3...;

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

$m=\pm l, \pm(l-1), \dots, 0$. Возможное состояние электрона называется орбиталью (по аналогии с орбитой планеты, можно условно считать, что строение атома аналогично строению планетной системы).

Для понимания строений атомов определяющее значение имеет т.н. принцип Паули.

Принцип Паули (принцип запрета) - один из фундаментальных принципов **законов природы**. Два и более тождественных фермиона (частицы с полуцелым спином) не могут одновременно находиться в одном и том же **квантовом состоянии**.

Если речь идет об атоме, то в нем не могут быть два или более электрона с одинаковой четверкой квантовых чисел. Поскольку электроны занимают орбитали с наименьшими энергиями, можно определить электронное строение любого атома в невозбужденном состоянии.

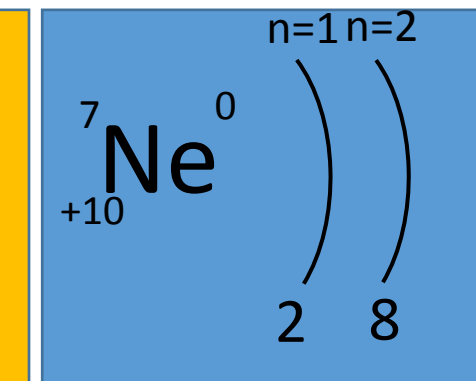
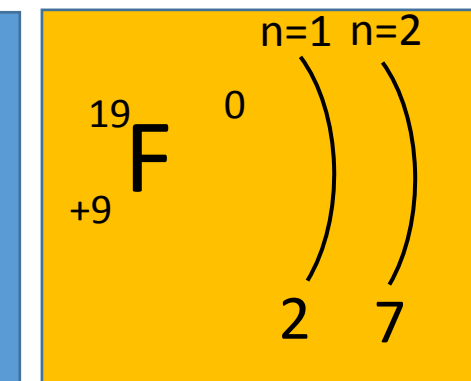
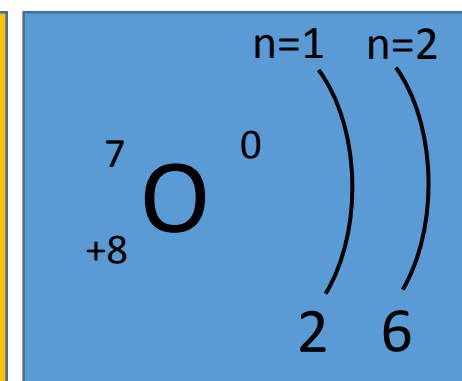
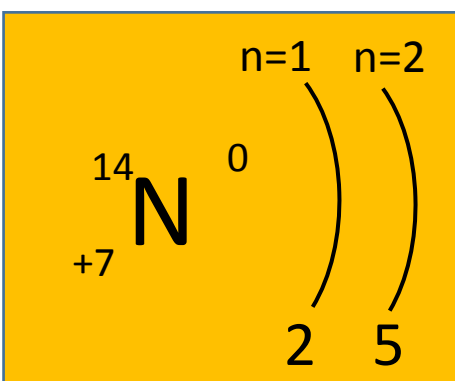
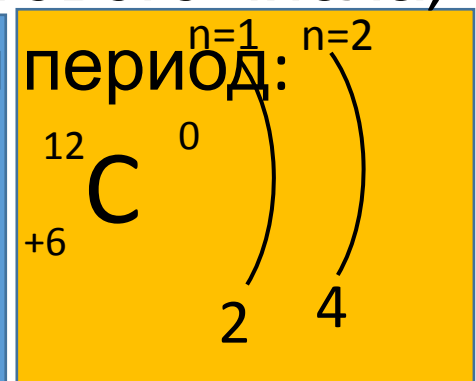
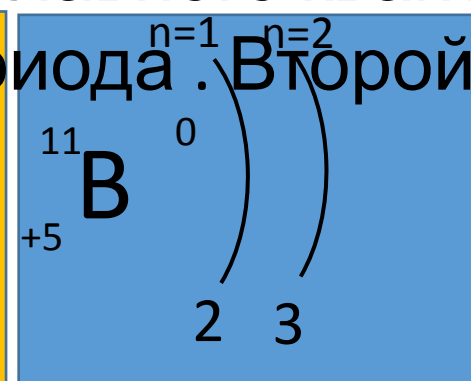
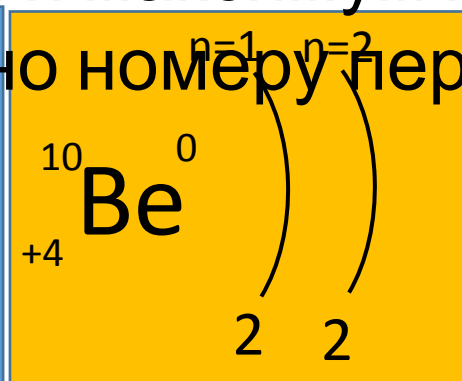
Рассмотрим строение атомов, опираясь на таблицу Менделеева. Из нее видно, что периоды повторения химических и физических свойств элементов образуют последовательность чисел 2, 8, 8, 18, 18, 32. Как увидим в дальнейшем, номер периода в таблице – это максимальная величина главного квантового числа – n . Положение элементов внутри периода определяется количеством электронов в их атомах. Все электроны должны распределиться по возможным орбиталям, удовлетворяя принципу Паули.

Первый период - $n = 1$. Имеет единственную орбиталь $l=0$, $m=0$, на которой могут находиться два электрона со спинами $+1/2$ и $-1/2$.

Второй период наряду с орбиталью $n=1$ имеет орбитали с $n=2$. Состоянию с $n = 2$ отвечают 4 орбитали: $(n, l, m) = (2, 0, 0)$, $(2, 1, 1)$, $(2, 1, 0)$ или $(2, 1, -1)$. Таким образом, в состоянии с $n = 2$ могут находиться 8 электронов.

Третий период соответствует главным квантовым числам 1, 2, 3. Количество возможных орбиталей для $n=3$ составляет $1+3+5=9$, а возможное число электронов на них – 18, что соответствует 18 элементам.

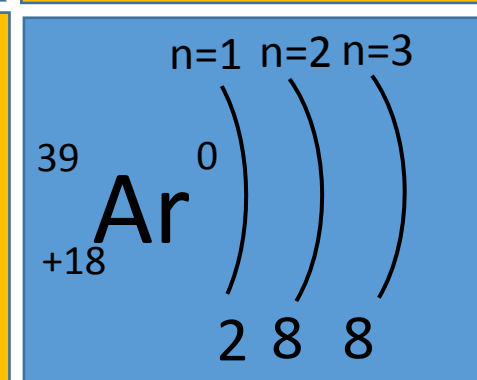
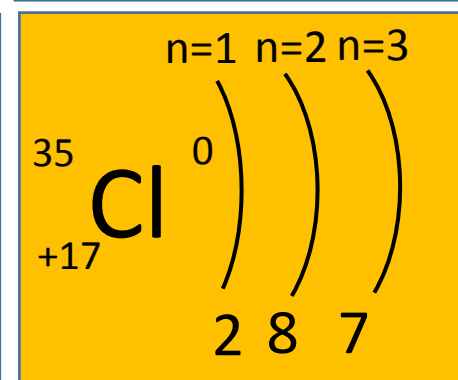
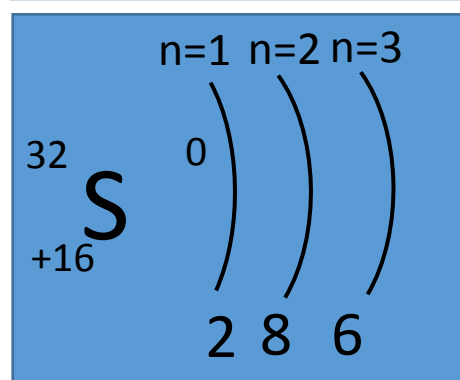
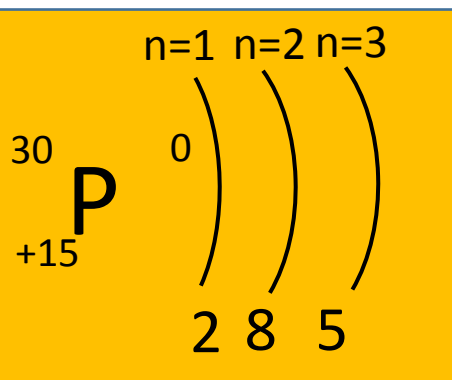
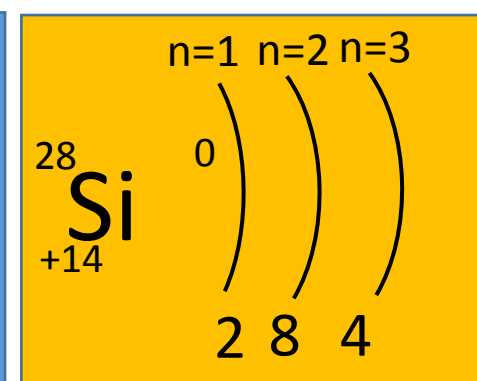
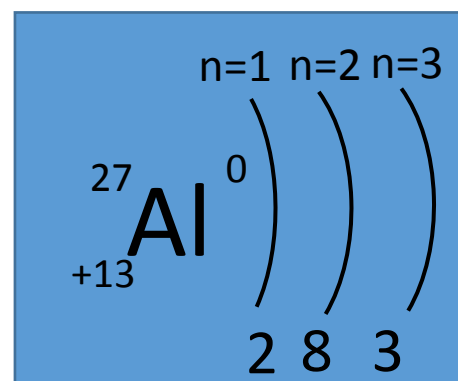
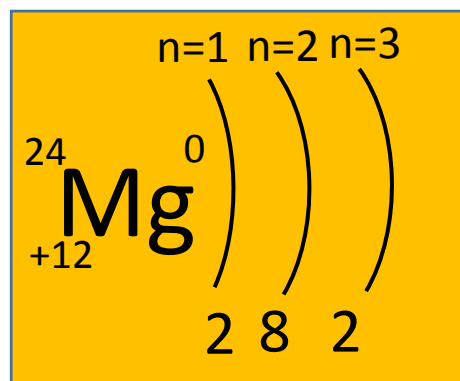
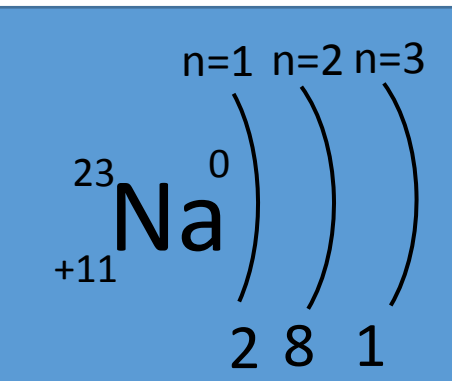
Можно сформулировать общие правила заполнения, электронных оболочек атомов которым следует природа. Но-мер элемента – зарядовое число равно количеству элект-ронов в атоме. Электроны распределяются по орбиталям, в соответствие с принципом Паули. В ходе заполнения орбиталей определится и максимум главного квантового числа, которое равно номеру периода. Второй период:



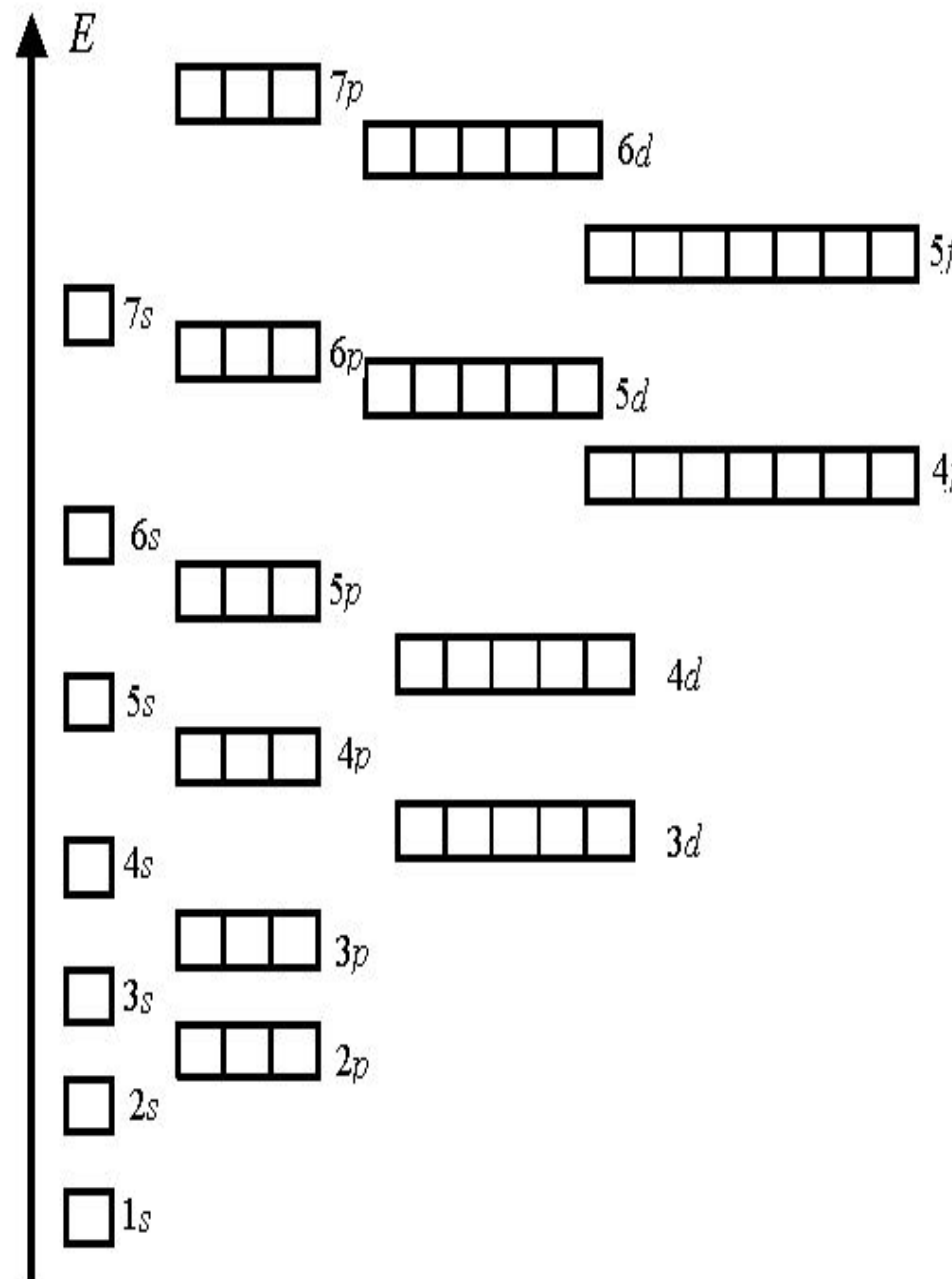
$Z=3$ (литий). Третий электрон лития должен находиться на уровне $n=2$. Для $n=2$ возможны два значения орбитального числа $l=0$ (s орбиталь) и $l=1$ - p орбитали, количество которых = 3, поскольку магнитное число m может принимать значения -1, 0, +1. На каждой из орбиталей может находиться по 2 электрона с противоположными спинами. В результате уровень $n=2$ может содержать до 8 электронов. Последовательное заполнение p-орбиталей образует элементы **$Z-4$ (берилий), $Z-5$ (бор), $Z-5$ (бор), $Z = 6$ (углерод), $Z-7$ (азот), $Z-8$ (кислород), $Z = 9$ (фтор) $Z=10$ (неон)**

Поскольку электронные волны, при $n = 2$, расположены очень близко к ядру (в данном случае Z , достигает 10), то энергия ионизации оказывается весьма высокой (21,6 В). Эта величина недоступна для химических реакций. Неон – инертный газ.

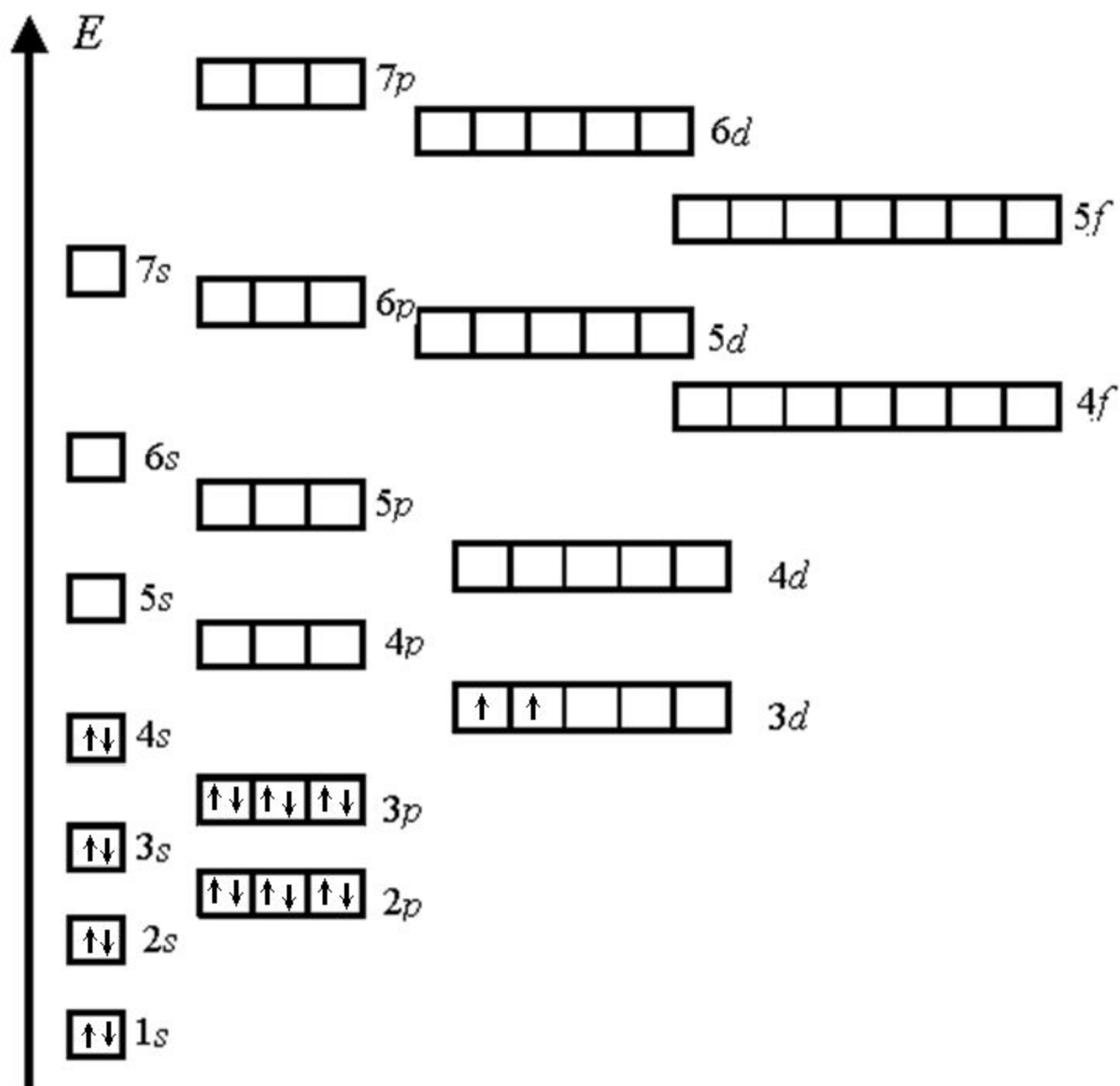
Третий период:



Для упрощения процесса заполнения электронных оболочек имеется энергетическая диаграмма Хунда. С ее помощью можно определить электронную структуру любого атома, последовательно заполняя ячейки диаграммы, пока общее число электронов не станет равно порядковому номеру элемента.

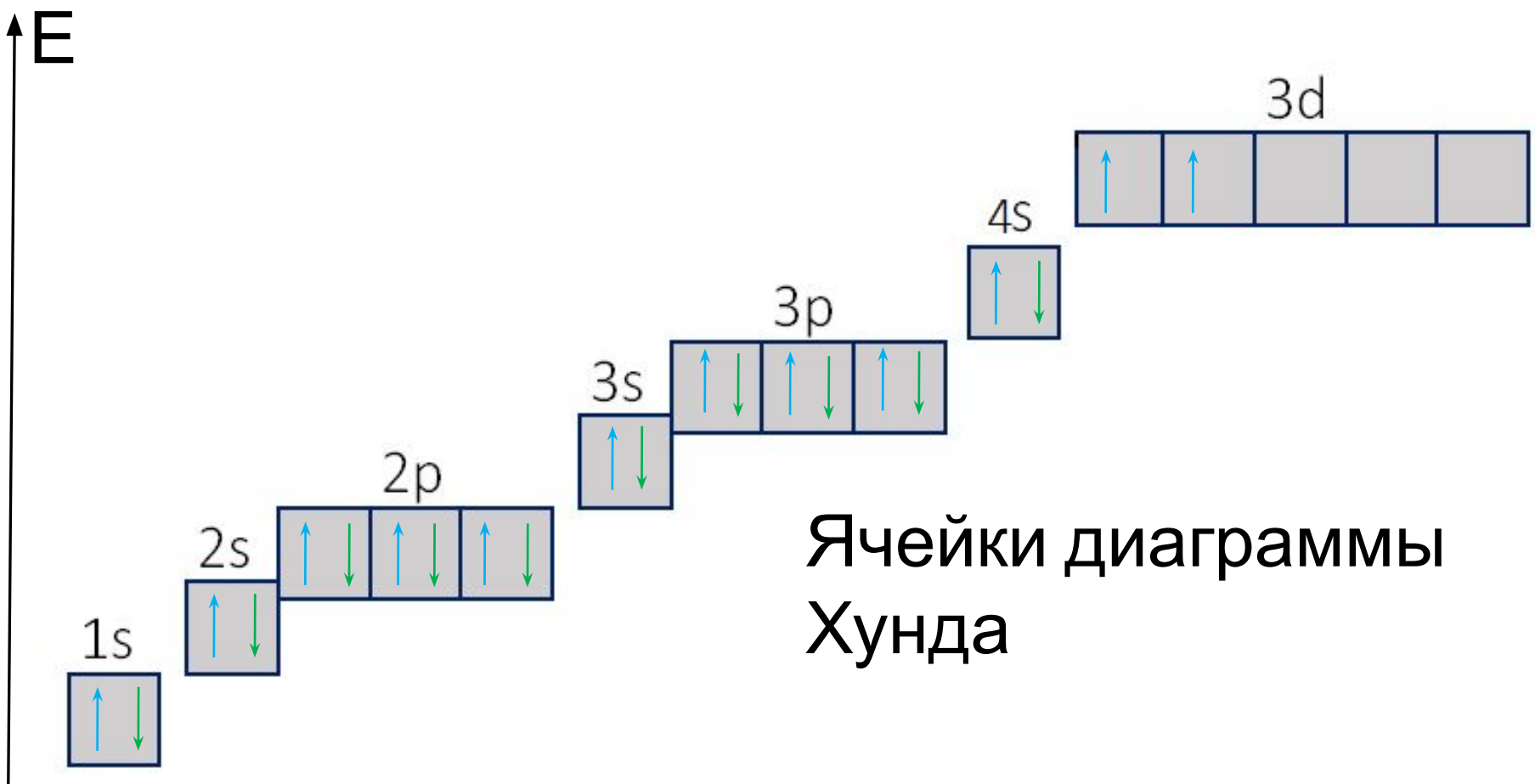


Спин электрона в атоме подчиняется правилу Хунда: **Суммарное значение спинового квантового числа электронов данной орбитали должно быть максимальным.** Это означает, что пока на орбитали находится половина или меньше половины возможного числа электронов спины их будут одинаковы. Вторая половина орбитали заполняется электронами с противоположным первой половине спином. Для примера рассмотрим 22 элемент Ti. Разместим 22 электрона в порядке возрастания энергии по ячейкам диаграммы Хунда. Каждый электрон изобразим стрелкой, указывающей направление спина. Увидим, что на диаграмме будут заняты ячейки до $3d$, где расположатся 2 электрона



Электронная структура атома Титана (Ti).

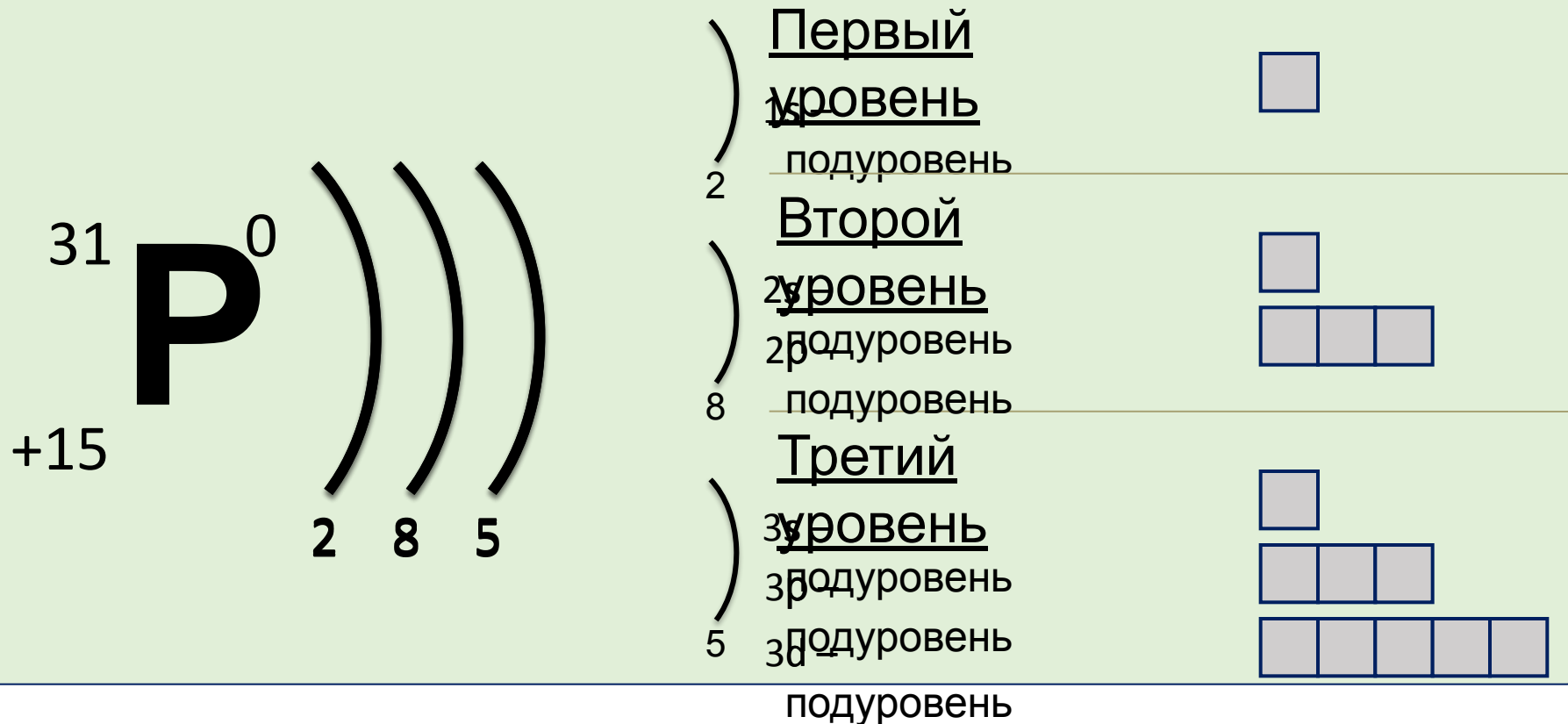
Порядковый номер в таблице Менделеева - 22.



Ячейки диаграммы
Хунда

I. Обозначения электронных оболочек

- Подуровневый уровень обозначается главным квантовым числом n и орбитальным квантовым числом l .



Пятиминутка. Составить строение электронной оболочки элементов: В, Сl.

Проверка

а:



$+1$

