

Лекция 12. Водородоподобные системы

Квантово-механическая картина строения атома

Согласно квантовой механике

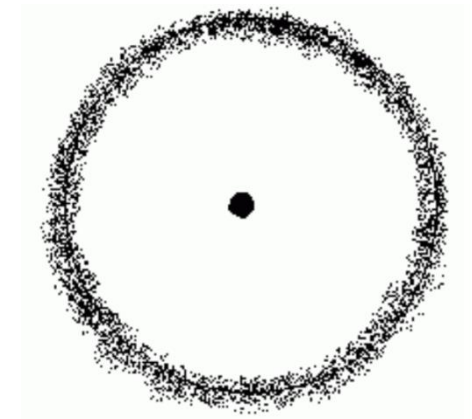
не существует определенных круговых орбит электронов, как в теории Бора. В силу волновой природы электрон «размазан» в пространстве, подобно «облаку» отрицательного заряда.

Размеры и форму электронного облака для основного состояния атома можно вычислить по формуле:

$$\Psi(r) = \sqrt{\frac{1}{\pi r_1^3}} e^{-r/r_1},$$

где $\Psi(r)$ – волновая функция положения, зависящая от расстояния r до центра.

Постоянная r_1 совпадает с радиусом первой боровской орбиты. Следовательно, электронное облако в основном состоянии водорода сферически-симметрично.



Квантово-механическая картина строения атома



Хотя функция $\Psi(r)$ при больших радиусах r , сильно убывает, она не обращается в нуль на конечных расстояниях. Поэтому квантовая механика утверждает, что основная часть атома не представляет собой пустое пространство. Т.к. $\Psi \rightarrow 0$ только при, $r \rightarrow \infty$. Во вселенной не существует в подлинном смысле пустого пространства.

Напомним, что под частицей мы понимаем нечто локализованное в пространстве: в любой момент времени частица занимает вполне определенное положение в пространстве.

Электронное облако можно также интерпретировать как распределение вероятностей для данной частицы. Мы не можем предсказать траектории, по которой будет двигаться электрон.

После измерения его положения точно предсказать, где будет находиться электрон в последующие моменты времени, невозможно.

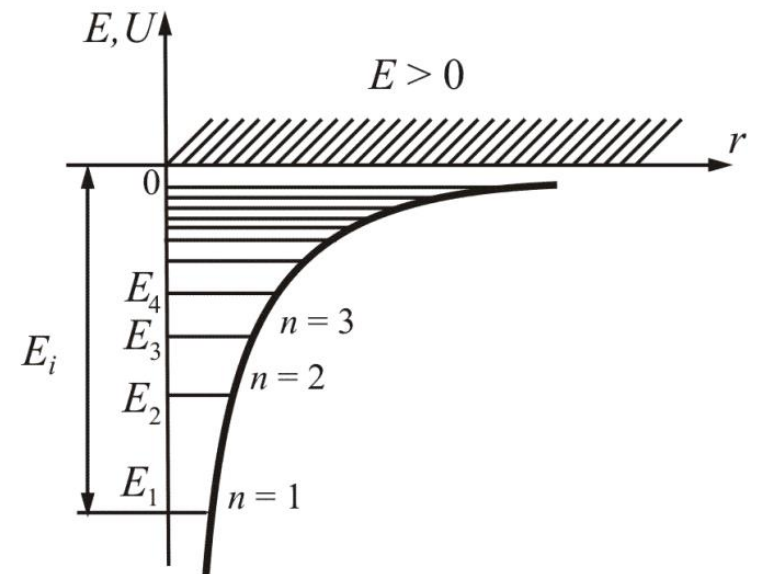
Квантово-механическая картина строения атома

Решение задачи об энергетических уровнях электрона для водорода (а также водородоподобных 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 $Z = 1$):

$$U(r) = -k_0 \frac{Ze^2}{r}, \quad \text{где } r \text{ – расстояние между электроном и ядром}$$

$U(r)$ с уменьшением r (при приближении электрона к ядру) неограниченно убывает.



Квантово-механическая картина строения атома



Состояние электрона в атоме водорода описывается волновой функцией Ψ , удовлетворяющей стационарному уравнению Шредингера, учитывающему значения потенциальной функции взаимодействия $U(r)$.

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + k_0 \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0,$$

где m – масса электрона, E – полная энергия электрона в атоме.

Собственное значение энергии электрона:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m_e e^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2}, \quad \text{где } n = 1, 2, 3, \dots$$

Решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к появлению дискретных энергетических уровней.

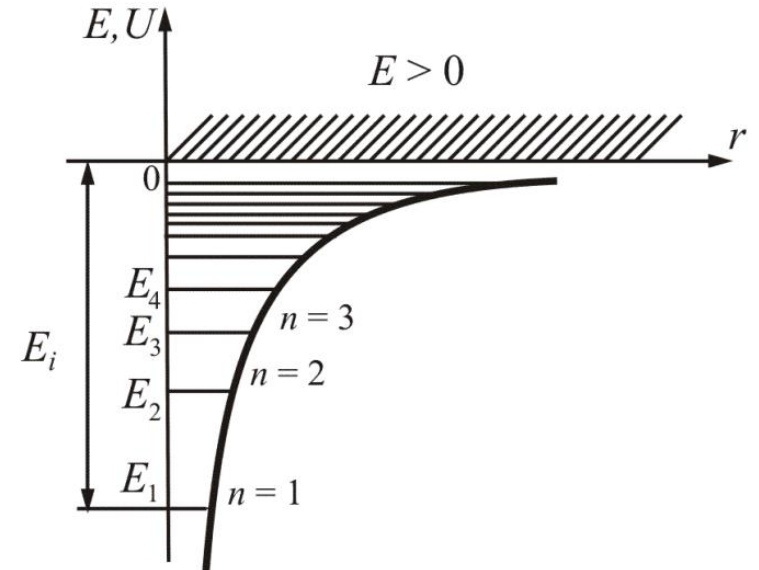
Квантово-механическая картина строения атома

Самый низкий уровень E_1 , отвечающий минимальной возможной энергии, – **основной** ($n=1$), все остальные $E_n > E_1$ ($n = 2, 3, 4, \dots$) – **возбужденные уровни энергии**.

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

По мере роста главного квантового числа n энергетические уровни располагаются теснее и когда $n \rightarrow \infty$, $E_\infty \rightarrow 0$.

При $E > 0$ движение электрона становится свободным, т.е. область $E > 0$ соответствует ионизированному атому.



Квантовые числа

В квантовой механике доказывається, что уравнению Шредингера удовлетворяют собственные функции $\Psi_{n l m}$, определяемые набором трёх квантовых чисел: главного n , орбитального l и магнитного m .

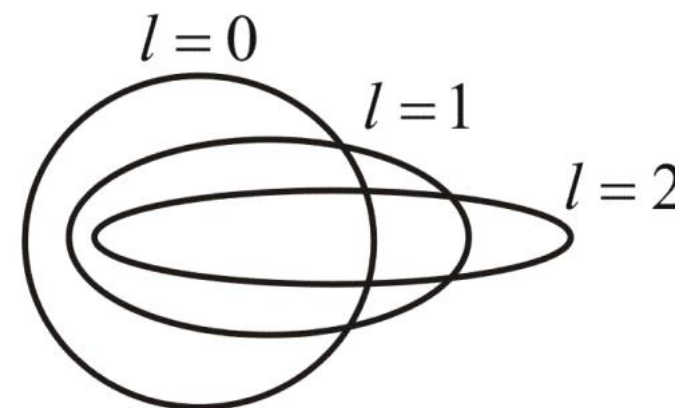
В атомной физике состояния электрона, соответствующие **главному квантовому числу n** , ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) принято обозначать буквами K, L, M, N, \dots

n	1	2	3	4
	K	L	M	N

Квантовые числа

Орбитальное квантовое число $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ характеризует эллиптичность орбиты электрона и определяет момент импульса электрона \vec{L} .

Квадрат модуля функции $|\Psi|^2$ характеризует вероятность найти электрон в заданной точке. Область пространства, в которой высока вероятность обнаружить электрон (не менее 0,95), называют **орбиталью**.

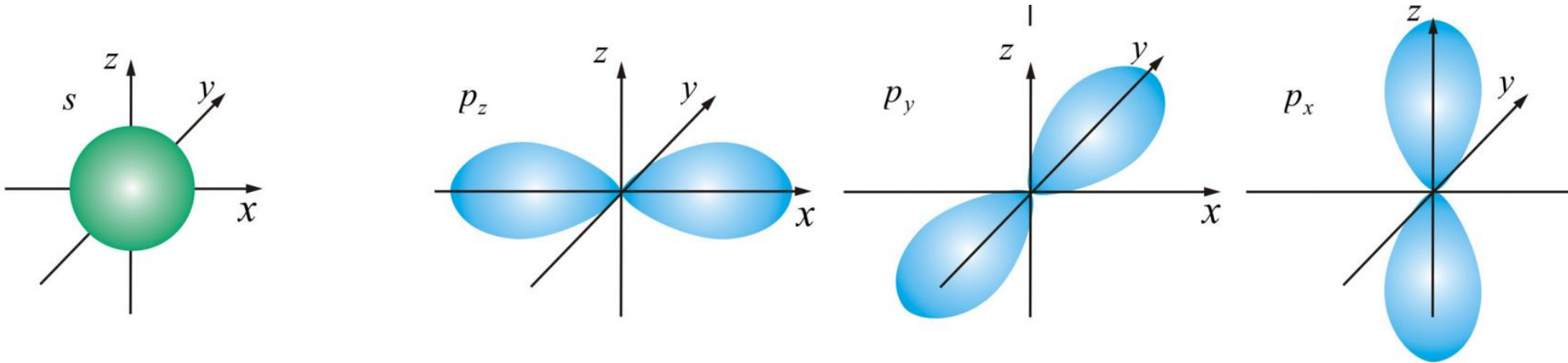


Основные типы орбиталей обозначают буквами **s, p, d, f**, ... (от слов **s**harp, **p**rincipal, **d**iffuse, **f**undamental).

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

Квантовые числа

Два типа орбиталей s (одна), p (три), по которым «размазан» электронный заряд:



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).

Квантовые числа

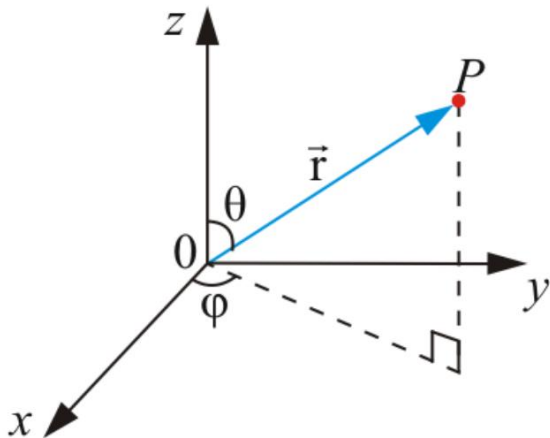
Рассмотрим (без вывода) движение электрона в потенциальном поле

$$U = -Ze^2/r.$$

Стационарное уравнение Шредингера:

$$\nabla^2\Psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0.$$

сферической системой с координатами (r, θ, φ) , которые связаны с декартовыми координатами соотношениями:



$$x = r \sin \theta \cos \varphi ;$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi ;$$

$$z = r \cos \theta .$$

Квантовые числа

Подставим в $\nabla^2\Psi + \frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\Psi = 0$. выражение оператора Лапласа в сферических координатах и получим уравнение Шредингера в следующем виде:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0.$$

Это уравнение имеет решение при всех значениях полной энергии $E > 0$, что соответствует свободному электрону. При $E < 0$ электрон находится в потенциальном поле ядра:

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}.$$

Таким образом, энергия принимает дискретные значения, т.е. квантуется ($n = 1, 2, 3 \dots$).

Квантовые числа



В квантовой механике широко используется понятие – оператор. Под оператором понимают правило, посредством которого одной функции φ сопоставляется другая функция f , т.е. $f = \hat{Q}\varphi$, где $\hat{\quad}$ – символ обозначения оператора.

Используя оператор энергии, стационарное уравнение Шредингера можно записать в виде:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Это традиционный вид записи уравнения Шредингера,

здесь $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U$ – оператор энергии – **гальмитониан**

Квантовые числа



Для момента импульса в квантовой механике вводятся четыре оператора: оператор квадрата момента импульса \hat{L}^2 и три оператора проекций момента импульса на оси координат

$$\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z.$$

Это означает, что «вектор» момента импульса не имеет определенного направления, и следовательно не может быть изображен, как в классической механике с помощью направленного отрезка, прямой.

Собственное значение орбитального момента импульса L :

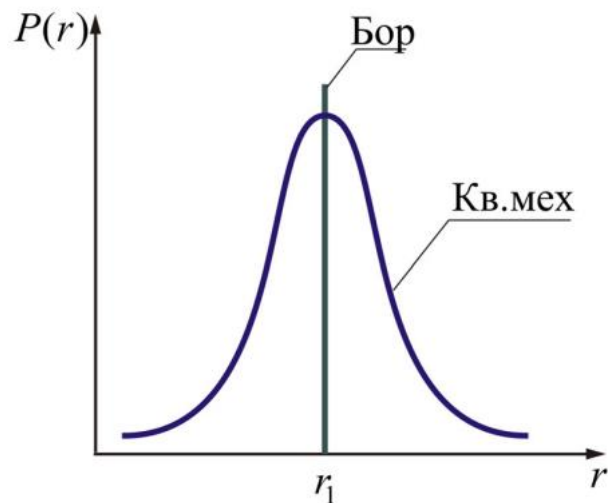
$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad \text{где } l \text{ – орбитальное квантовое число } (l = 0, 1, 2, \dots, n - 1).$$

Квантовые числа

Если вычислить наиболее вероятное расстояние от ядра для электрона в s-состоянии, получим:

$$r_1 = \frac{\hbar^2}{me^2} - \text{ первый боровский радиус.}$$

Боровские орбиты электрона представляют собой геометрическое место точек, в которых с наибольшей вероятностью может быть обнаружен электрон.



По теории Бора, вероятность нахождения электрона при любых других значениях r , кроме $r = r_1$, равна нулю.

В квантовой механике эта вероятность достигает максимального значения лишь при $r = r_1$. Допускается нахождение электрона и на других расстояниях от ядра, но с меньшей вероятностью.

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха



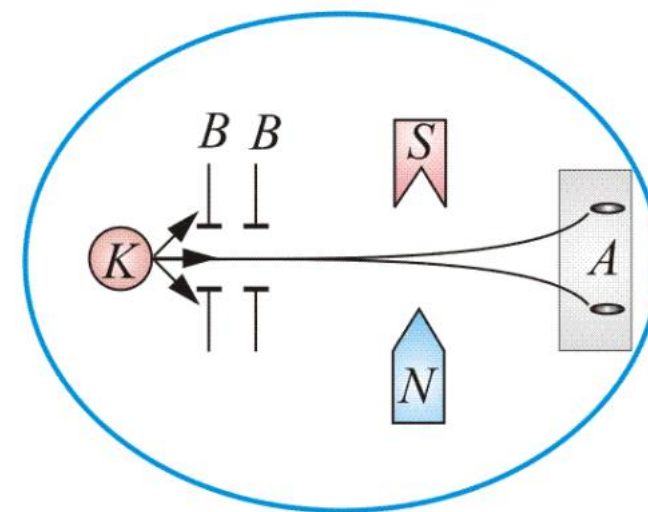
В 1922 году немецкие физики О. Штерн и В. Герлах поставили опыты, целью которых было измерение магнитных моментов P_m атомов различных химических элементов.

Идея опыта заключалась в измерении силы, действующей на атом в сильно неоднородном магнитном поле. Неоднородность магнитного поля должна быть такова, чтобы она сказывалась на расстояниях порядка размера атома.

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

В колбе с вакуумом, 10^{-5} мм рт. ст., нагревался серебряный шарик К, до температуры испарения.

Атомы серебра летели с тепловой скоростью около 100 м/с через щелевые диафрагмы В и, проходя резко неоднородное магнитное поле, попадали на фотопластинку А.



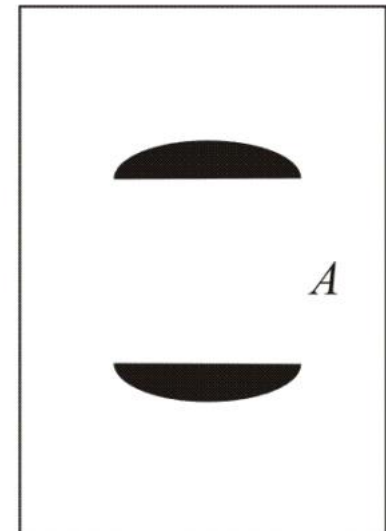
Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

Если момент импульса атома L_e (и его магнитный момент P_m) принимают произвольные ориентации в пространстве, то **можно было ожидать**:

непрерывного распределения попаданий атомов серебра на фотопластинку с большой плотностью попаданий в середине.

Опыт показал:

на фотопластинке получились две резкие полосы – все атомы отклонялись в магнитном поле двояким образом, соответствующим лишь двум возможным ориентациям магнитного момента.



Квантовый характер магнитных моментов электронов доказан!

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

проекция магнитного момента электрона равна магнетону Бора:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}.$$

Таким образом, для атомов серебра Штерн и Герлах получили, что проекция магнитного момента атома (электрона) на направление магнитного поля численно равна магнетону Бора (элементарный магнитный момент).

Напомним, что
$$P_m = \frac{e}{2m_e} L = \frac{e\hbar^2}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}.$$

Магнитные моменты электронов тоже состоят из некоторого числа «элементарных моментов», т.е. имеют дискретную природу.

Единицей измерения магнитных моментов электронов и атомов является магнетон Бора

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха



Валентный электрон в основном состоянии атома серебра имеет орбитальное квантовое число $l = 0$ (s-состояние).

Но при $l = 0$ $L = \hbar\sqrt{l(l+1)} = 0$ (проекция момента импульса на направление внешнего поля равна нулю).

В 1925 г. студенты Геттингенского университета Гаудсмит и Уленбек предположили существование **собственного механического момента импульса у электрона L_s (спина)** и, соответственно, **собственного магнитного момента электрона P_{ms}** .

электрон – вращающийся волчок \longrightarrow «поверхность» волчка (электрона) должна вращаться с линейной скоростью, равной $300c$, где c – скорость света. *От такого определения пришлось отказаться.*

В современном представлении – спин, как заряд и масса, есть свойство электрона.

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха



Из общих выводов квантовой механики следует, что спин должен быть квантован $L_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}$, где s – спиновое квантовое число.

Аналогично, проекция спина на ось z L_{sz} (ось z совпадает с направлением внешнего магнитного поля) должна быть квантована и вектор \vec{L}_s может иметь $(2s + 1)$ различных ориентаций в магнитном поле.

Из опытов Штерна и Герлаха следует, что таких ориентаций всего две: $2s + 1 = 2$, а значит $s = 1/2$, т.е. спиновое квантовое число имеет только одно значение.

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха



Численное значение спина электрона: $L_s = \frac{\hbar}{2}$.

Проекция спина на направление внешнего магнитного поля, являясь квантовой величиной, определяется выражением:

$$L_{sz} = \hbar m_s,$$

где m_s – магнитное спиновое квантовое число, $m_s = \pm 1/2$, т.е. может принимать только два значения, что и наблюдается в опыте Штерна и Герлаха

Итак, проекция спинового механического момента импульса на направление внешнего магнитного поля может принимать два значения

$$L_{sz} = \pm 1/2 \hbar.$$

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

Проекция спинового магнитного момента электрона на направление внешнего магнитного поля:

$$P_{msz} = \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = \frac{e}{m_s} L_{sz}.$$

Отношение

$$\frac{P_{msz}}{L_{sz}} = -\frac{e}{m_e} = \gamma_s \quad \text{— спиновое гироманнитное отношение.}$$

Принципы неразличимости тождественных частиц



Тождественными частицами называют частицы имеющие одинаковые физические свойства – массу, электрический заряд, спин и другие внутренние характеристики (например квантовые числа).

Принцип неразличимости тождественных частиц, согласно которому невозможно экспериментально различить тождественные частицы - фундаментальный принцип квантовой механики.

$$|\Psi(x_1, x_2)|^2 = |\Psi(x_2, x_1)|^2, \longrightarrow \Psi(x_1, x_2) = \pm \Psi(x_2, x_1),$$

где x_1 и x_2 – соответственно, совокупность пространственных и силовых координат первой и второй частиц.

Изменение знака волновой функции не означает изменения состояния, т.к. физический смысл имеет лишь квадрат модуля волновой функции.

Фермионы и бозоны



Установлено, что симметрия или антисимметрия волновых функций определяется спином частиц.

В зависимости от характера симметрии все элементарные частицы и построенные из них системы (атомы, молекулы) делятся на два класса:

- частицы с полуцелым спином (например электроны, нейтроны и протоны) описываются антисимметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Ферми – Дирака; эти частицы называются **фермионами**.
- частицы с нулевым, или целочисленным, спином (например фотоны, мезоны) описываются симметричными функциями (волновыми) и подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна; эти частицы называются **бозонами**.

Фермионы и бозоны



Если тождественные частицы имеют одинаковые квантовые числа, то их волновая функция симметрична относительно перестановки частиц.

Отсюда следует, что два одинаковых фермиона, входящих в одну систему, не могут находиться в одинаковых состояниях, так как для фермионов волновая функция должна быть антисимметричной.

Принцип Паули



Напомним, что состояние электрона в атоме однозначно определяется набором четырех квантовых чисел:

- главного n ($n = K, L, N, M, \dots$),
- орбитального l ($l = s, p, d, f, \dots$), обычно эти состояния обозначают: 1s, 2d, 3f.
- магнитного m ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$).
- магнитного спинового m_s ($m_s = \pm 1/2$).

Фермионы и бозоны

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** :

$Z(n, l, m, m_s) = 0$ 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**

Фермионы и бозоны

Поскольку орбитальное квантовое число принимает значения от 0 до $n - 1$, число подоболочек равно порядковому номеру n оболочки. Количество электронов в подоболочке определяется магнитным и магнитным спиновым квантовыми числами: максимальное число электронов в подоболочке с данным l равно $2(2l + 1)$.

Главное квантовое число n	1		2			3			4			5				
Символ оболочки	K		L			M			N			O				
Максимальное число электронов в оболочке	2		8			18			32			50				
Орбитальное квантовое число l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	
Символ подоболочки	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	
Максимальное число электронов в подоболочке	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	

Принцип Паули

Оболочка	n	l	m	s	Состояние	Число электронов
K	1	0	0	$\uparrow\downarrow$	$1s^2$	2
L	2	0	0	$\uparrow\downarrow$	$2s^2$	8
		1	-1	$\uparrow\downarrow$	$2p^6$	
			0	$\uparrow\downarrow$		
M	3	1	+1	$\uparrow\downarrow$	$3p^6$	18
			0	$\uparrow\downarrow$		
			-1	$\uparrow\downarrow$		
		2	-2	$\uparrow\downarrow$	$3d^{10}$	
			-1	$\uparrow\downarrow$		
			0	$\uparrow\downarrow$		
			+1	$\uparrow\downarrow$		
	+2	$\uparrow\downarrow$				

Периодическая система элементов Менделеева



Теория периодической системы основывается на следующих положениях:

- общее число электронов в атоме данного химического элемента равно порядковому номеру Z элемента;
- состояние электрона в атоме определяется набором его четырех квантовых чисел: n , l , m , m_s ; распределение электронов в атоме по энергетическим состояниям удовлетворяет принципу минимума потенциальной энергии:
 - с возрастанием числа электронов каждый следующий электрон должен занять возможные энергетические состояния с наименьшей энергией;
- заполнение электронами энергетических уровней в атоме должно проходить в соответствии с принципом Паули.