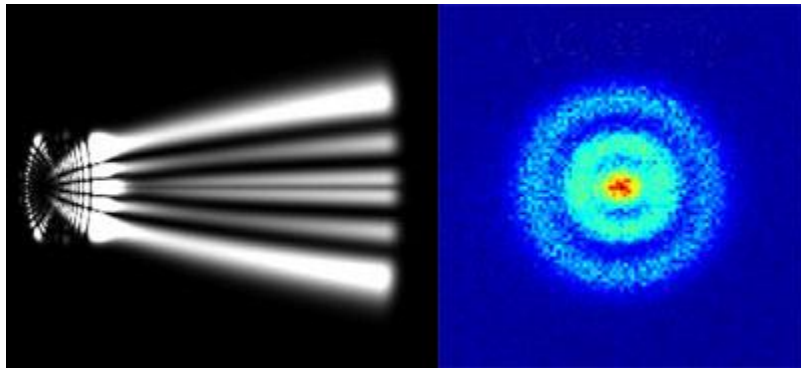


**Сегодня: воскресенье, 12
мая 2024 г.**

Лекция 20. Физика атомов и молекул



портрет атома водорода

1. Квантование атома водорода
2. Основное состояние электрона в атоме водорода
3. Квантовые числа. Вырождение энергетических уровней
4. Спектры щелочных металлов
5. Заполнение электронных оболочек
6. Механизмы образования молекул:
Электронные, колебательные и вращательные уровни энергии молекул

Волновые функции атома водорода

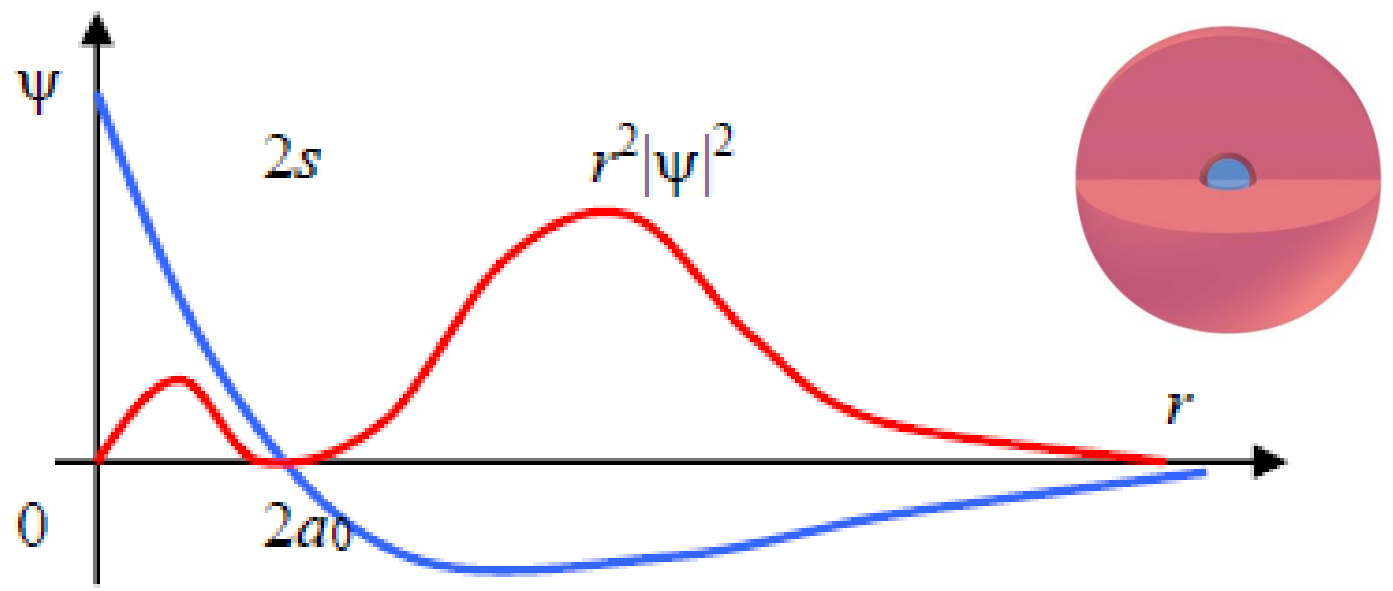
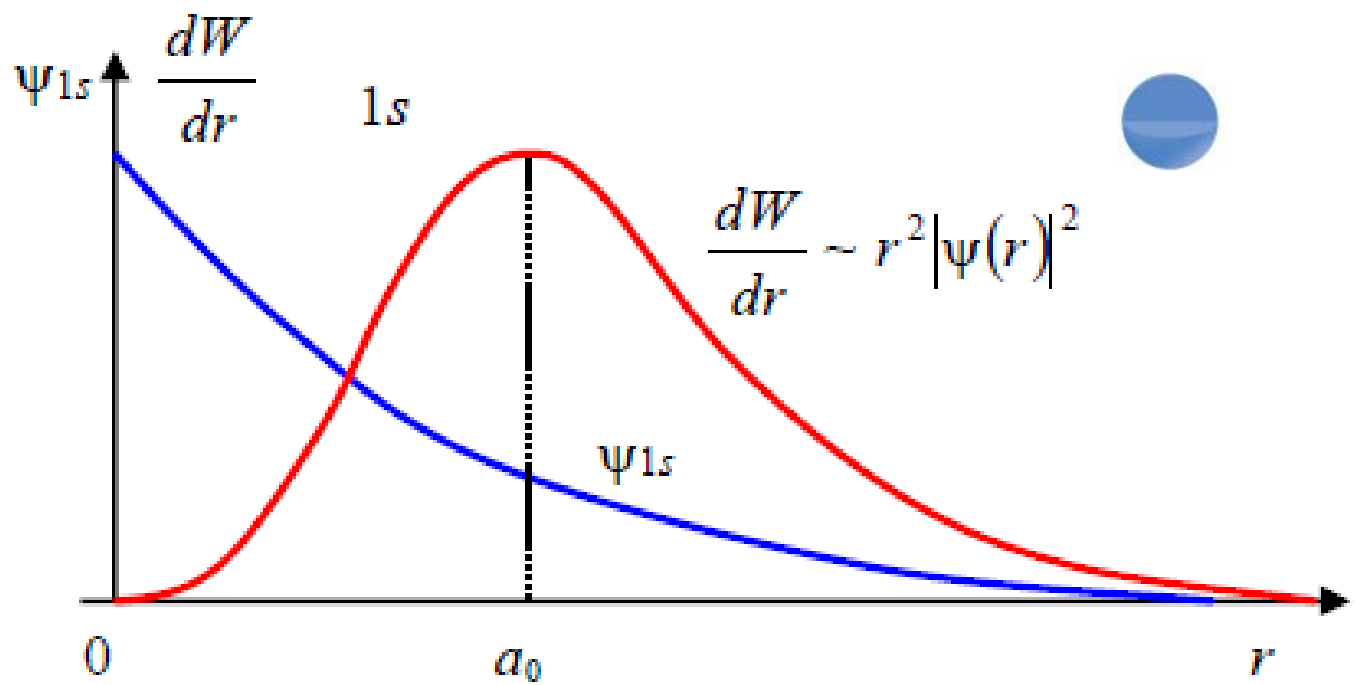
$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$R_{nl}(r) = - \left(\frac{2}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n [(n+l)!]^3}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-r/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right)$$

$$L_k^N(r) = \frac{d^N}{dr^N} L_k(r), \quad L_k(r) = e^r \frac{d^k}{dr^k} (r^k e^{-r})$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \Theta_{lm}(\theta)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{2(l-m)!}} e^{im\varphi} \frac{1}{\sin^m \theta} \frac{d^{l-m}}{(d \cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l}$$



Квантовые числа

В общем случае решение уравнения Шредингера не ограничено сферической симметрией. Строение орбитали в заданном состоянии атома определяют три квантовых числа.

$$\psi_{n,l,m}(r, \Theta, \varphi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{радиальные функции}} \underbrace{Y_{l,m}(\Theta, \varphi)}_{\text{сферические функции}}$$

- Главное квантовое число n определяет энергию электрона и размер (объем) орбитали

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

С ростом n максимум электронной плотности удаляется от ядра

- **Орбитальное квантовое число** характеризует форму орбитали и квантует орбитальный момент импульса электронов относительно ядра

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

- **Магнитное квантовое число** определяет ориентацию орбитали и квантует проекцию механического момента на направление

$$L_z = m\hbar$$

$$m = -l, (-l+1), \dots, 0, \dots, (l-1), l \in \mathbb{Z},$$

всего $2l+1$ значений

Состояния с одинаковым значением n , но различными значениями l и m называются **вырожденными**.

Число таких состояний - **кратность вырождений**

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

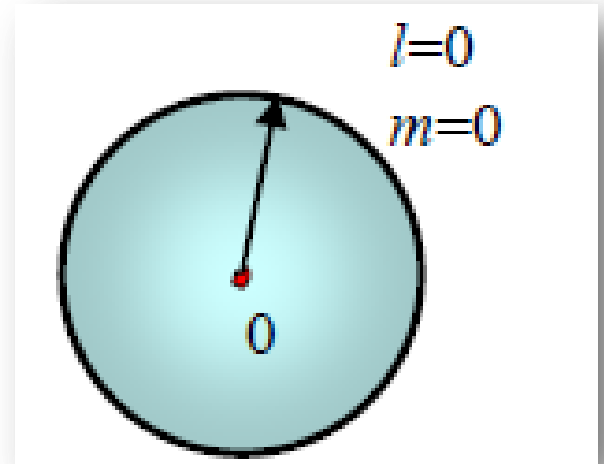
Сферические компоненты

1) **1S – состояние:** $n = 1$

с $l = 0, m = 0$ - обладает сферической симметрией.

Момент импульса и его проекция равны нулю. Шаровая функция не зависит от углов. Поэтому распределение плотности симметрично относительно центра

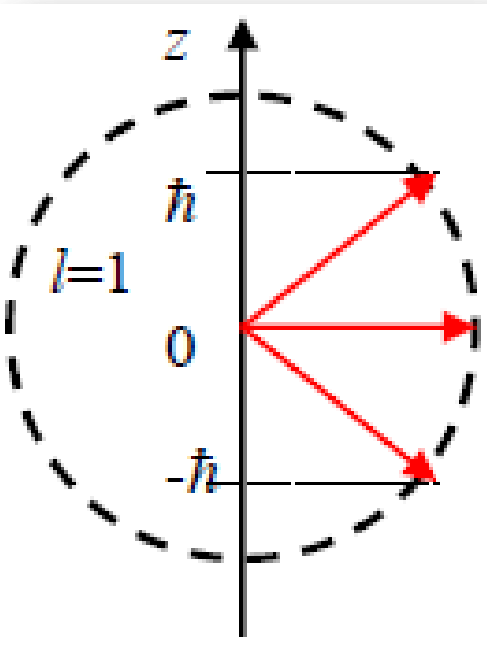
$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$



$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \Theta_{lm}(\theta)$$
$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{2(l-m)!}} e^{im\varphi} \frac{1}{\sin^m \theta} \frac{d^{l-m}}{(d \cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l}$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \Theta_{lm}(\theta)$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\theta$$



1) P – состояние:

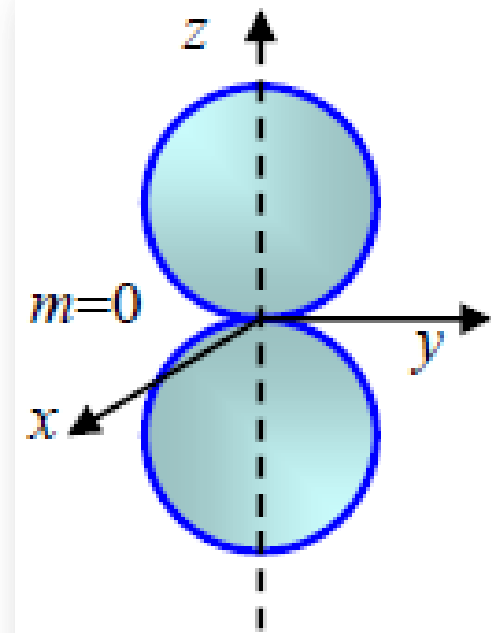
$$l = 1, m = 0, \pm 1$$

Полный момент импульса

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar\sqrt{2}$$

Три возможных состояния частицы отличаются

магнитными квантовыми числами – проекциями момента импульса на ось z.



Проекция МИ на z ось = 0. Зависимости шаровой функции от φ нет, поэтому распределение плотности симметрично относительно оси z и имеет вид «гантели», ориентированной по оси z

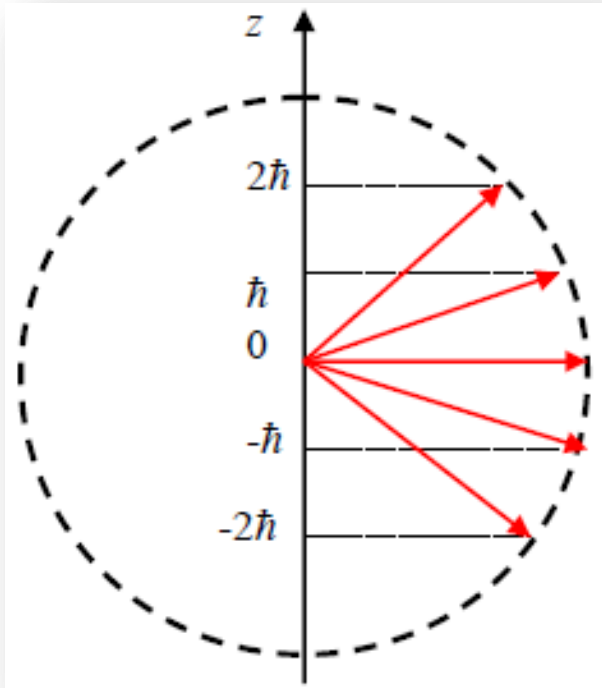
3) **D – состояние:** $l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$.

Полный момент импульса частицы $L = \hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar\sqrt{6}$.

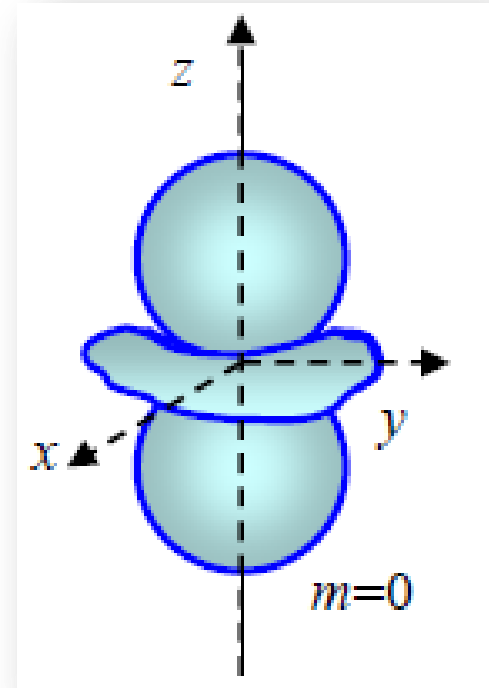
Пять возможных состояний отличаются проекциями момента импульса на ось z .

а) Состояние $m = 0$. Проекция МИ равна нулю. Описывается функцией

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$



распределение плотности симметрично относительно оси z , т.к. от угла φ не зависит изображается «гантелей с манжеткой» вокруг оси z



б) $m = \pm 1$.

Проекция момента импульса $L_z = \pm \hbar$.
Описывается шаровой функцией

$$Y_{2, 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos\theta \sin\theta e^{i\varphi}$$

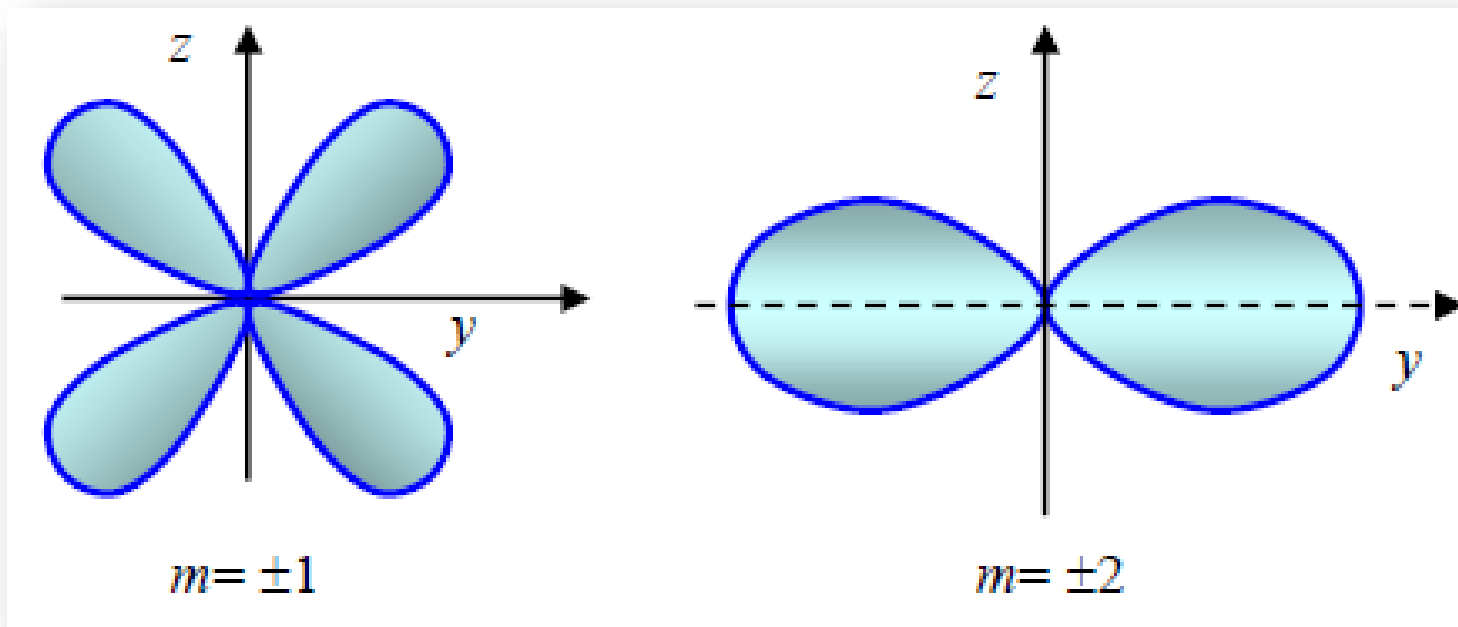
Разрез распределения плотности вероятности, симметричный относительно оси z , в плоскости (zy)

в) Состояние с $m = \pm 2$.

$$L_z = 2.$$

$$Y_{2, 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$$

Разрез распределения плотности вероятности в плоскости (zy) , имеет тор-образный вид относительно z

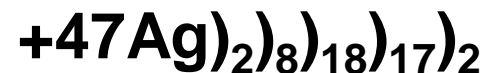
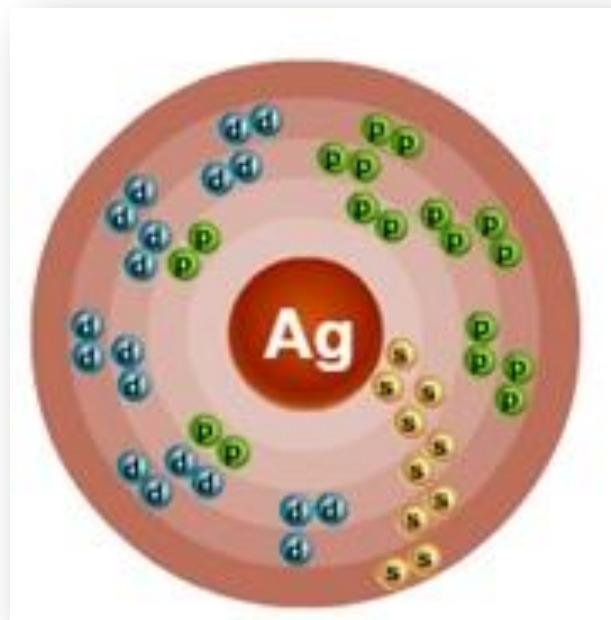


Опыт Штерна–Герлаха (1922)

Ag - 47 электронов:

46 - сферически симметричное
распределение заряда,
47-й занимает 5s-орбиталь.

Если бы атом Ag находился в
основном состоянии, его полный
орбитальный момент был бы равен
нулю: $l = 0$.



Пучок через неоднородное магнитное поле вдоль z

Классика:

на экране должна быть полоса в центре $z = 0$.

Волновая теория:

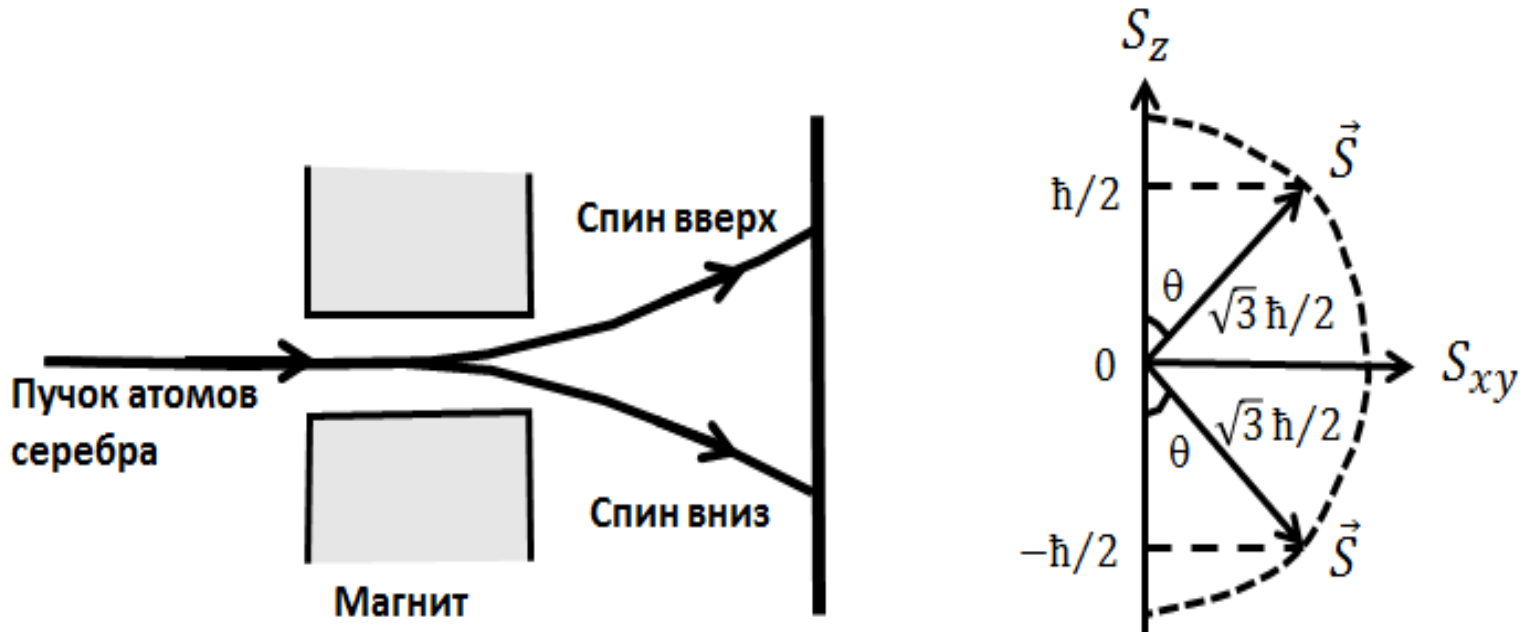
атомы имеют орбитальный момент l , то есть пучок разделится на нечетное число компонентов $2l + 1$:

если атомы в основном состоянии

$l = 0$, то на экране 1 пятно, а

в $5p$ -состоянии ($l = 1$), то 3 пятна.

Эксперимент: пучок распадается на две компоненты.



Принцип Паули и периодическая таблица

$$\Psi_{nlm_l m_s} = \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \chi_{m_s} = R_{nl}(\vec{r}) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s} \quad \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

- Главное число n определяет энергию электрона и размер (объем) орбитали

$$\psi_{n,l,m}(r, \Theta, \varphi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{радиальные функции}} \underbrace{Y_{l,m}(\Theta, \varphi)}_{\text{сферические функции}}$$

0 - s (sharp) - резкий,
 1 - p (principal) - главный;
 2 - d (diffuse) - диффузный;
 3 - f (fundamental) - фундаментальный.

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Орбитальное число характеризует форму орбитали и квантует орбитальный момент импульса электронов относительно ядра

Магнитное квантовое число определяет ориентацию орбитали и квантует проекцию орбитального момента на заданное направление

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

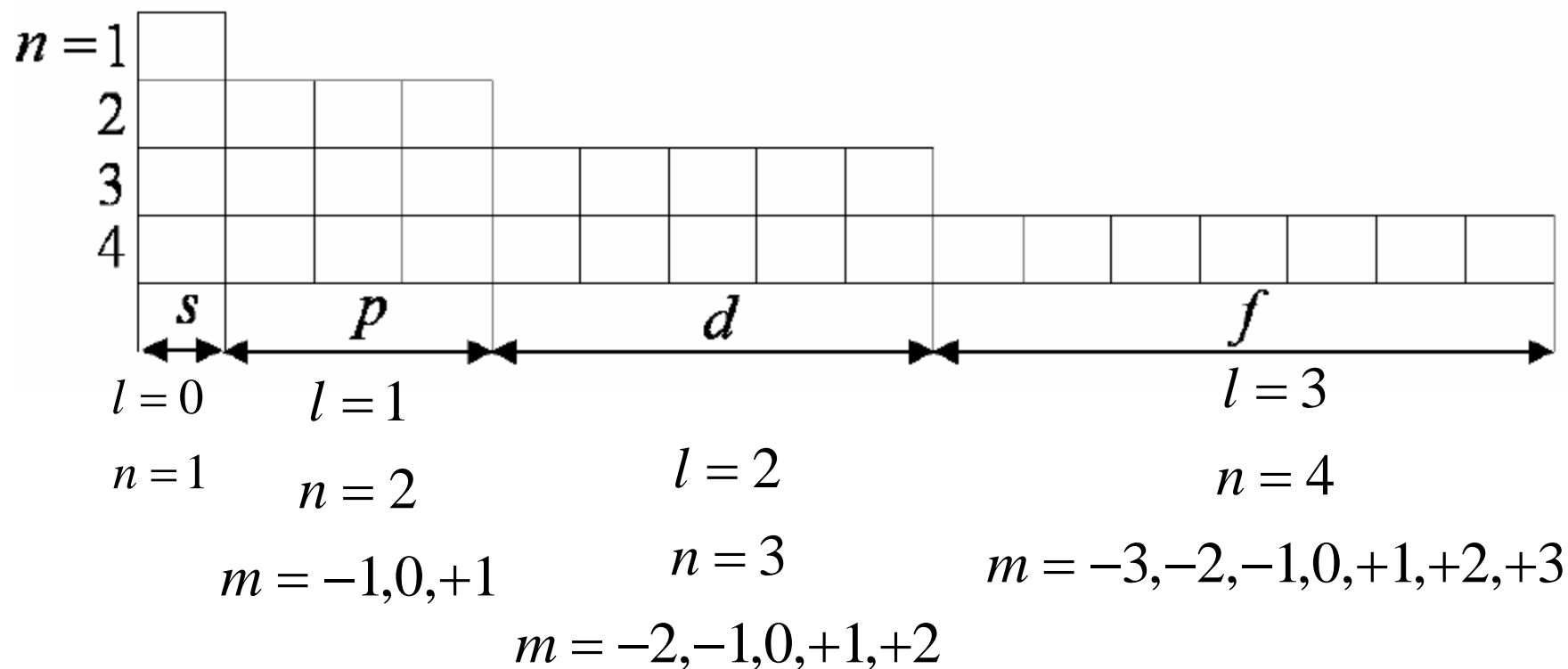
$$m_l = -l, (-l+1), \dots, 0, \dots, (l-1), l \in \mathbb{Z},$$

Имеет $2l + 1$ значений называется **магнитным квантовым числом**

$$L_z = m_l \hbar$$

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Схема квантовых ячеек водородного атома



Состояния электрона при $l = 0$ называются *s*-состояниями,

$l = 1$ – *p*-состояниями;

$l = 2$ – *d*-состояниями;

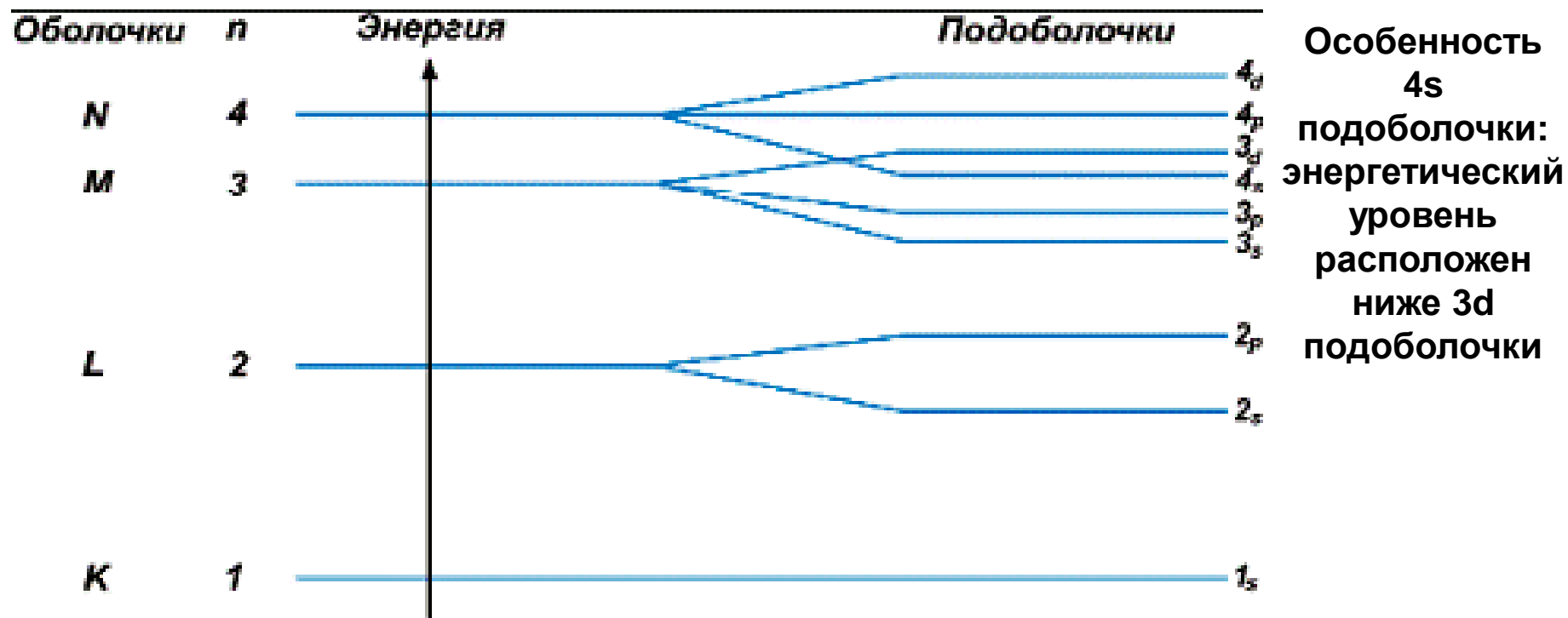
$l = 3$ – *f*-состояниями;

$l = 4$ – *g*-состояниями

Главное квантовое число	1	2		3			4				5				
Символ оболочки	<i>K</i>	<i>L</i>		<i>M</i>			<i>N</i>				<i>O</i>				
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	<i>1s</i>	<i>2s</i>	<i>2p</i>	<i>3s</i>	<i>3p</i>	<i>3d</i>	<i>4s</i>	<i>4p</i>	<i>4d</i>	<i>4f</i>	<i>5s</i>	<i>5p</i>	<i>5d</i>	<i>5f</i>	<i>5g</i>
Максимальное число электронов в подоболочке	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18

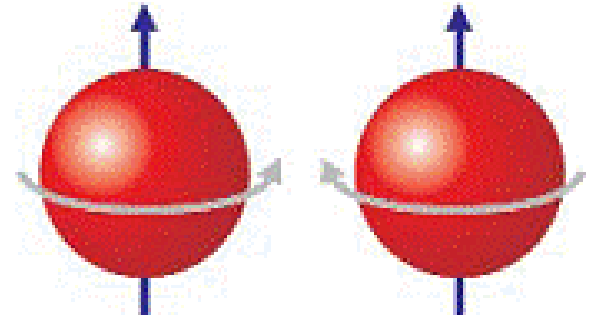
Электронное строение сложных атомов

Когда в оболочке атома появляется больше одного электрона, точное решение уравнения Шредингера невозможно, так как невозможен учет взаимодействия электронов оболочки между собой. В этом случае применяют приближенные методы решения: вариационный, статистический, самосогласованного поля и др. Они позволяют определить энергетические уровни, на которых могут размещаться электроны сложного атома: электронная оболочка состоит из слоев, подобных энергетическим слоям атома водорода.



Принцип запрета Паули:

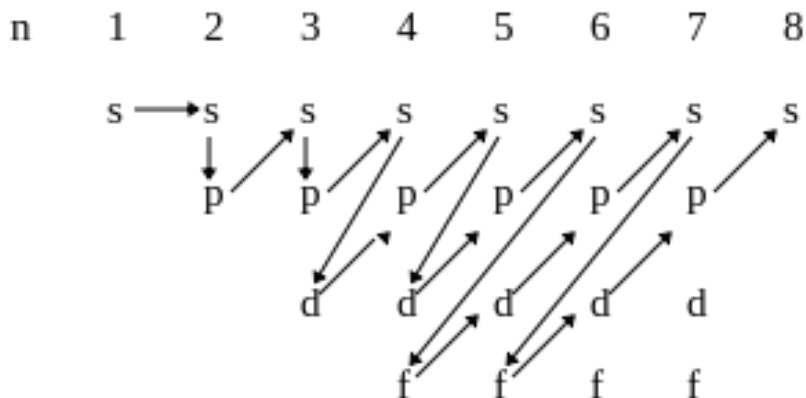
Никакие два электрона в атоме не могут иметь одинаковые наборы четырех квантовых чисел.



- Отдельно взятый электрон вращается не только вокруг положительно заряженного ядра, но и вокруг собственной оси
- ⇒ характеристикой электрона является спиновое число
- ▶ Спиновое квантовое число показывает направление собственного момента вращения – **спин**.
- ▶ Вращаться электрон может только в двух состояниях: по часовой стрелке – спин вверх ($s = +1/2$), и против часовой стрелки - спин вниз ($s = -1/2$)

В каждом слое может разместиться $2n^2$ электронов

Правило Клечковского – принцип наименьшей энергии



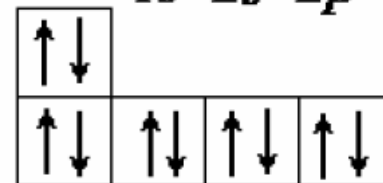
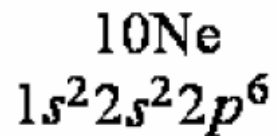
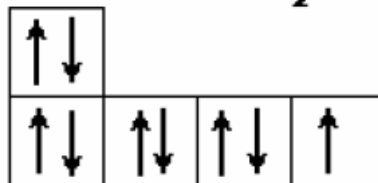
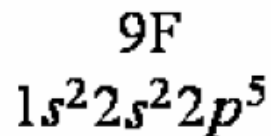
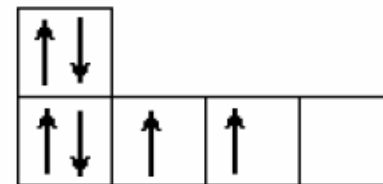
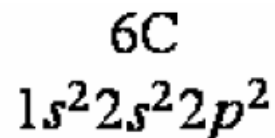
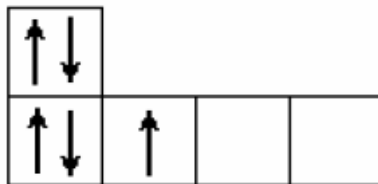
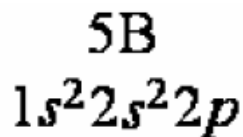
3d	3	2	5
4s	4	0	4
4p	4	1	5
4d	4	2	6
5s	5	0	5

С увеличением атомного номера элемента заполнение квантовых уровней электронами происходит последовательно от групп уровней, с меньшим значением $n + l$ к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от ячеек с меньшим n к большим.



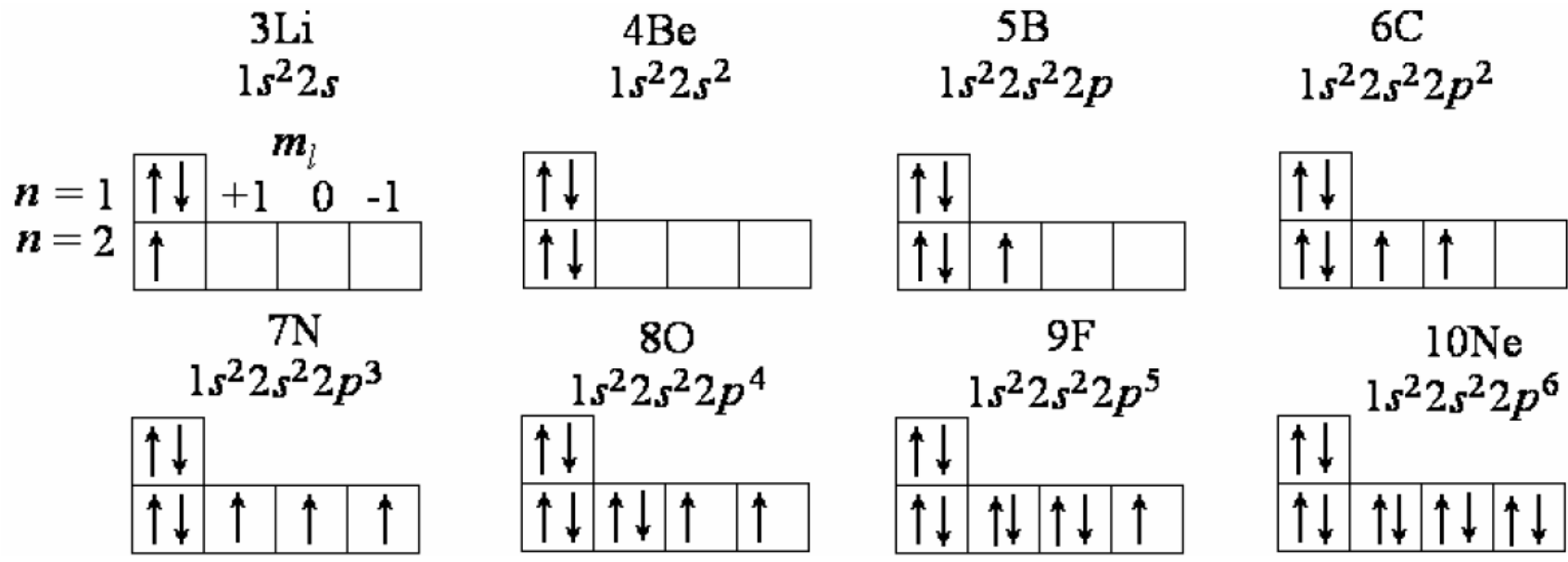
Правило Хунда:

при одном и том же n электроны располагаются в ячейках p -, d - и f -состояний так, чтобы сохранялось наиболее возможное число параллельных спинов.



Валентность элементов определяется числом не спаренных электронов и изменяется при переходе атома в возбужденное состояние, когда происходит переход электрона из полностью занятой энергетической ячейки в незанятую соседнюю с образованием в этих ячейках не спаренных электронов с параллельно направленными спинами.

Пример, Be в основном состоянии $1s^2 2s^2$, а в возбужденном – $1s^2 2s 2p$.
 Таким образом, вместо нулевой валентности валентность равна 2.



Внутренний угловой момент

nl_J

орбитальный
магнитный
момент

$$\vec{\mu}_L = \frac{q}{2mc} \vec{L}$$

спиновый
магнитный
момент

$$\vec{\mu}_S = -g_s \frac{e}{2m_e c} \vec{S}$$

g_s - фактор Ланде.
Эксперимент $g_s \approx 2$

$n = 1,$	$l = 0,$	$j = \frac{1}{2} :$	$1s_{1/2}$
$n = 2,$	$l = 0,$	$j = \frac{1}{2} :$	$2s_{1/2}$
		$j = \frac{3}{2} :$	$2p_{3/2}$
	$l = 1,$	$j = \frac{1}{2} :$	$2p_{1/2}$
$n = 3,$	$l = 0,$	$j = \frac{1}{2} :$	$3s_{1/2}$
		$j = \frac{3}{2} :$	$3p_{3/2}$
	$l = 1,$	$j = \frac{1}{2} :$	$3p_{1/2}$
		$j = \frac{3}{2} :$	$3d_{3/2}$
	$l = 2,$	$j = \frac{5}{2} :$	$3d_{5/2}$

Построение симметричных и асимметричных функций

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(\xi_1, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_1)]$$

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(\xi_1, \xi_2) - \psi(\xi_2, \xi_1)]$$

$$\begin{aligned} \psi_s(\xi_1, \xi_2, \xi_3) &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) + \psi(\xi_1, \xi_3, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_3, \xi_1) \\ &+ \psi(\xi_2, \xi_1, \xi_3) + \psi(\xi_3, \xi_1, \xi_2) + \psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_a(\xi_1, \xi_2, \xi_3) &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) - \psi(\xi_1, \xi_3, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_3, \xi_1) \\ &- \psi(\xi_2, \xi_1, \xi_3) + \psi(\xi_3, \xi_1, \xi_2) - \psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1)] \end{aligned}$$

Принцип Паули

в системе из N тождественных частиц никакие два фермиона не могут занимать одно и то же одночастичное состояние одновременно. Каждое одночастичное состояние может быть занято не более чем одним фермионом.

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) - \psi_{n_1}(\xi_2) \psi_{n_2}(\xi_1) \right)$$

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}!} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\xi_1) & \psi_{n_2}(\xi_2) \\ \psi_{n_2}(\xi_1) & \psi_{n_2}(\xi_2) \end{vmatrix}$$

если любые две частицы занимают одно и то же одночастичное состояние, определитель и, следовательно, полная волновая функция исчезнут, поскольку две строки определителя будут

идентичны: если $\psi_{n_1} = \psi_{n_2}$, то

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2) = \psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2)$$

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2) = 0$$

Принцип Паули

Классификация частиц

Все частицы делятся на два класса в зависимости от величины их спина. Если к системе одинаковых частиц приложить магнитное поле (вдоль оси Z), то может возникнуть две ситуации:

1. Ферми-частицы (электроны) подчиняются принципу Паули, и для них справедлива статистика Ферми-Дирака

$$s_z = \pm \frac{1}{2} \hbar, \pm \frac{3}{2} \hbar, \pm \frac{5}{2} \hbar, \dots$$
$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}$$

2. Бозе-частицы = частицы с целым спином, для них применима статистика Бозе-Эйнштейна (фотоны)

$$s_z = \pm \hbar, \pm 2\hbar, \pm 3\hbar, \dots$$
$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) - 1}$$

Тождественные частицы

- В природе каждая фундаментальная частица имеет спин
- ✓ целочисленные $s = 0, 1, 2, \dots$ (π -мезоны $s = 0$, фотоны $s = 1\dots$),
- ✓ полуцелые $s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ (электроны, протоны и нейтроны $s = 1/2$, Δ -резонансы $s = 3/2, \dots$).
- ✓ Частицы с **полу-целыми нечетными спинами** - **фермионы** (кварки, электроны, протоны, нейтроны и т. д.),
- ✓ Частицы с **целыми спинами** - **бозоны** (пионы, фотоны, гравитоны).

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}$$

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) - 1}$$