

13. Квантово механическая картина строения атома

Квантовомеханическая теория атомов, гораздо более полная, чем старая теория Бора. Она сохраняет некоторые аспекты старой теории.

Например, электроны могут находиться в атоме только в дискретных состояниях с определенной энергией; при переходе электрона из одного состояния в другое испускается (или поглощается) фотон. Но квантовая механика – не просто обобщение теории Бора.

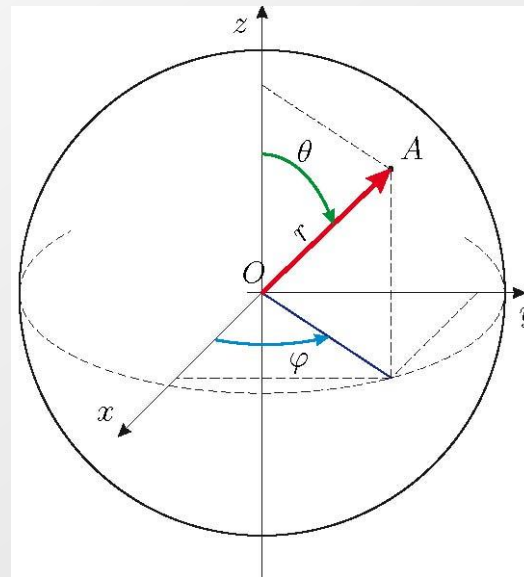
Задача о движении электрона в атоме водорода сводится к задаче о движении электрона в сферически симметричном кулоновском потенциале.

Уравнение Шредингера удобнее решать в сферических координатах, которые связаны с декартовыми соотношениями:

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

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

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



Уравнение Шредингера в сферической системе координат:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} =$$
$$= -\frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi$$

где $U = -k_0 e^2/r$ – кулоновский потенциал.

Решением уравнения для основного состояния является экспоненциальная функция

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

где $\Psi(r)$ – *волновая функция* положения, зависящая от расстояния r до центра; a – радиус первой боровской орбиты ($5,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}$).

Выражение для энергии основного состояния имеет вид:

$$E = -k_0^2 \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

Подстановка численных значений m , k_0 , e и \hbar дает

$$E = -21,8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = -13,6 \text{ эВ.}$$

Это и есть минимальное количество энергии, необходимое для удаления электрона из атома водорода.

Эта энергия называется ***энергией связи или потенциалом ионизации***

Функция $\Psi = e^{-r/a}$ представляет собой стоячую волну низшего порядка, а энергия E соответствует основному уровню E_1 .

Волновые функции для следующих двух энергетических уровней записываются в виде

$$\psi_2 = \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a} \quad \text{и} \quad \psi_3 = \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}\right) e^{-r/3a}$$

Графики этих функций приведены на рис.

Интерес представляет вероятность нахождения электрона между r и $r + dr$. Эта вероятность равна

$$|\Psi|^2 dV = |\Psi|^2 4\pi r^2 dr$$

Элемент объема dV – это шаровой слой радиуса r и толщиной dr , величина его быстро растет с увеличением r .

На рисунке справа изображены вместе распределения плотности вероятности для электрона в $1s$ -, $2s$ - и $3s$ - состояниях. Видно, что характерный размер атома действительно быстро растет; электронное облако как бы выталкивается к периферии по мере возбуждения атома.

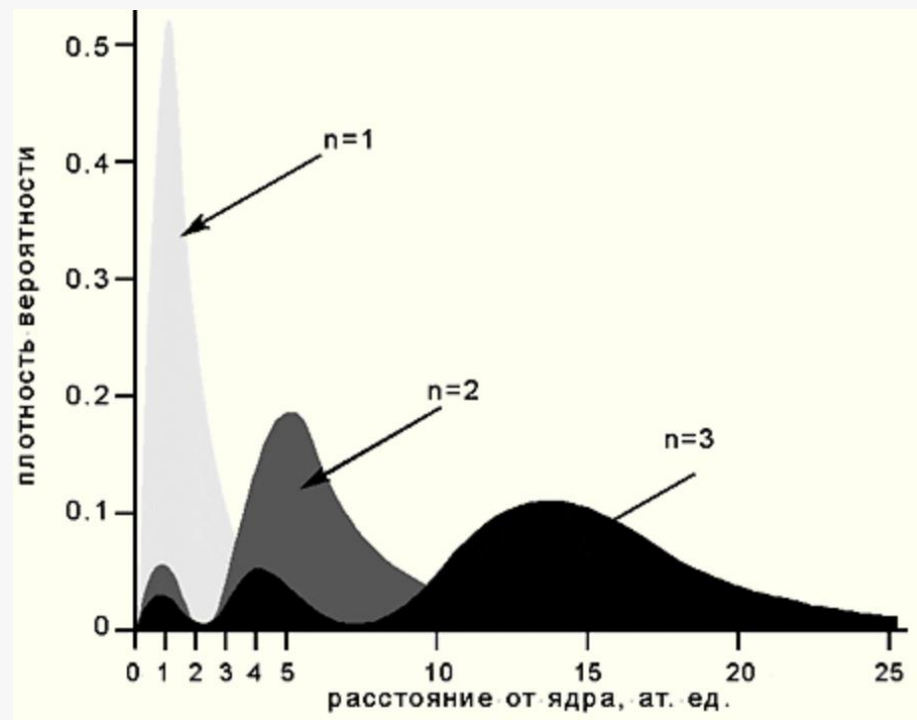
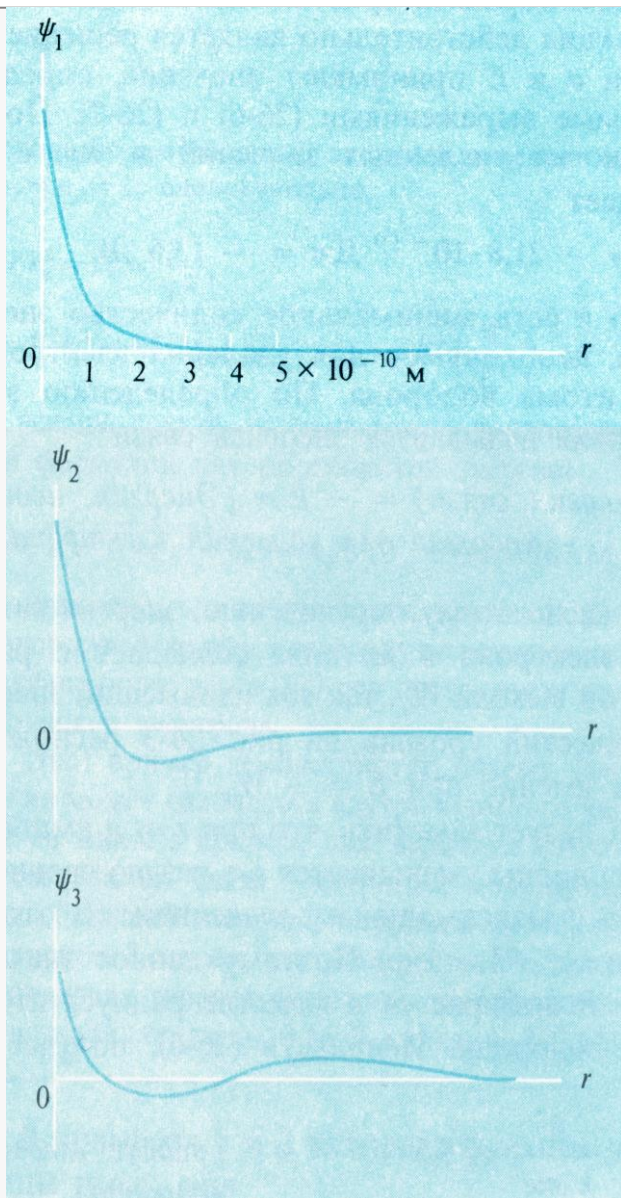
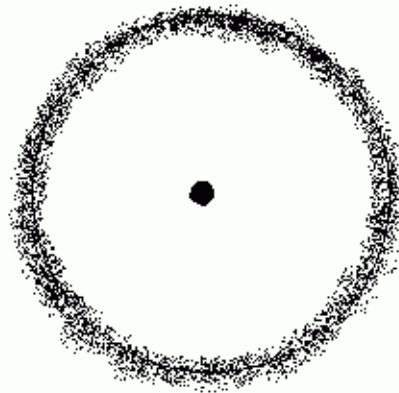


Рис. Волновые функции и плотность вероятности атома водорода, соответствующие $n = 1, 2, 3$ и $l = 0$

Таким образом, из вида кривых видно, что **резкой границы атома не существует**. В силу волновой природы **электрон «размазан» в пространстве, подобно «облаку» отрицательного заряда**. Электронное облако в основном состоянии водорода сферически-симметрично как показано на рисунке



Как мы увидим в дальнейшем, не все электронные облака сферически-симметричны.

Обратите внимание на то, что хотя функция $\Psi(r)$ при больших радиусах r , как следует из приведенного выше выражения сильно убывает, она не обращается в нуль на конечных расстояниях.

Квантовая механика утверждает, что основная часть атома не представляет собой пустое пространство.

Т.к. $\Psi \rightarrow 0$ только при $r \rightarrow \infty$, мы заключаем, что и во вселенной не существует в подлинном смысле пустого пространства.

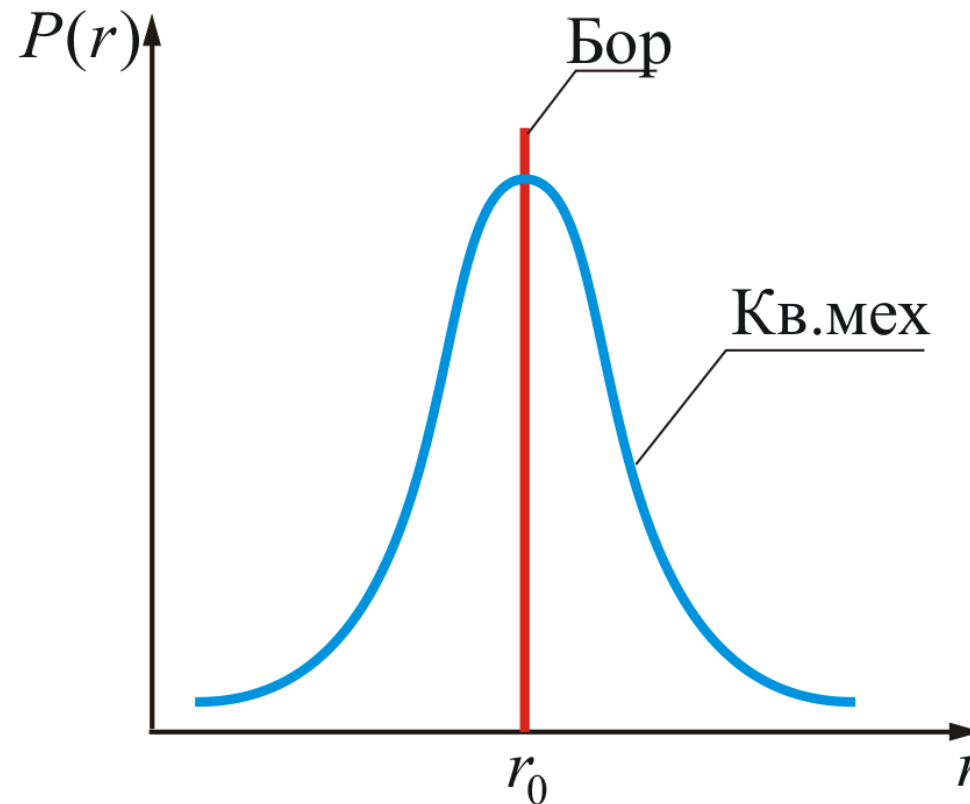
Электронное облако можно интерпретировать как с корпускулярной, так и с волновой точки зрения.

Напомним, что под частицей мы понимаем нечто локализованное в пространстве: в любой момент времени частица занимает вполне определенное положение в пространстве. Следовательно, *размытое в пространстве облако является результатом волновой природы электронов.*

Электронное облако можно также интерпретировать как *распределение вероятностей для данной частицы.*

Боровские орбиты электрона представляют собой **геометрическое место точек, в которых с наибольшей вероятностью может быть обнаружен электрон.** Допускается нахождение электрона и на других расстояниях от ядра, но с меньшей вероятностью.

По теории Бора вероятность нахождения электрона при любых других значениях r , кроме $r = r_0$, равна нулю.



Если измерить положение электрона 1000 раз, то большинство результатов измерений соответствовало бы точкам, в которых вероятность велика, хотя электрон случайно может оказаться и там, где вероятность мала.

Мы не можем предсказать траектории, по которой будет двигаться электрон.

Мы можем лишь вычислить вероятность обнаружить электрон в различных точках.

Как мы уже знаем, после измерения его положения точно предсказать, *где будет находиться электрон в последующие моменты времени, невозможно.*

Энергетические уровни атома водорода:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} k_0^2 \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

где n – целое положительное число

Величина n называется **главным квантовым числом**.

Для полного описания трехмерной стоячей волны необходимы еще **два квантовых числа**, которые характеризуют **момент импульса частицы**.

13.1. Квантовые числа

В предыдущей лекции мы установили, что в **связанных** состояниях уравнению Шредингера удовлетворяют **собственные функции**. Они задаются **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.

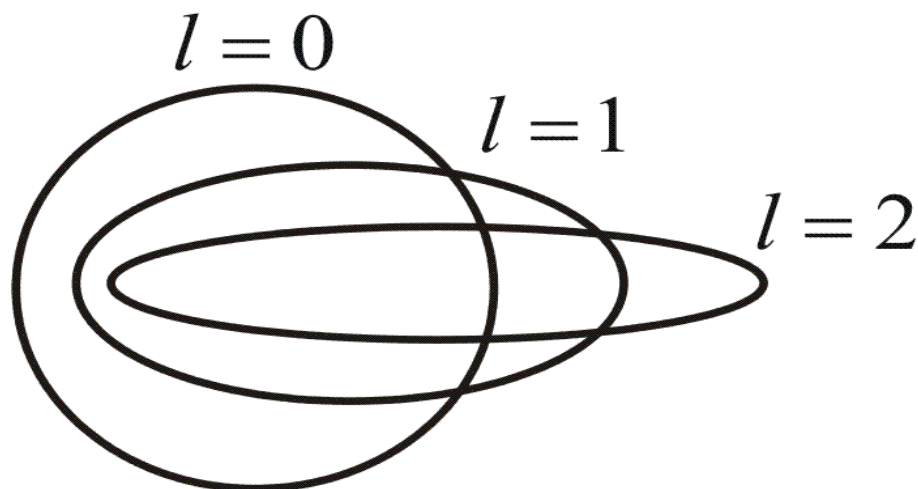
В атомной физике состояния электрона, соответствующие главному квантовому числу n , ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) принято обозначать буквами K, L, M, N, \dots

	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



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

sharp, principal,
diffuse, fundamental

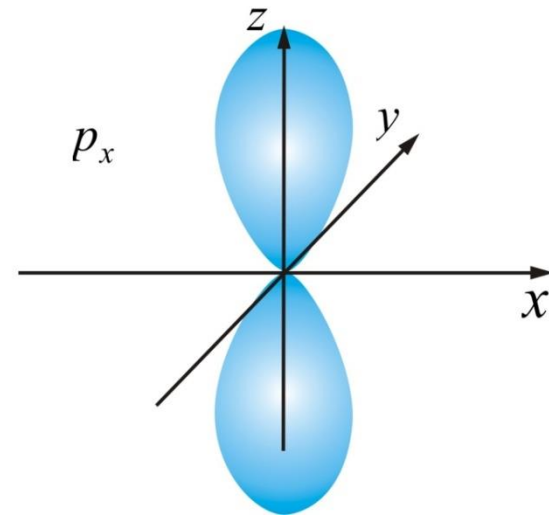
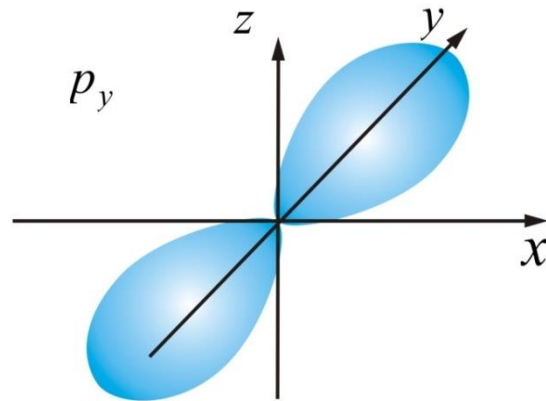
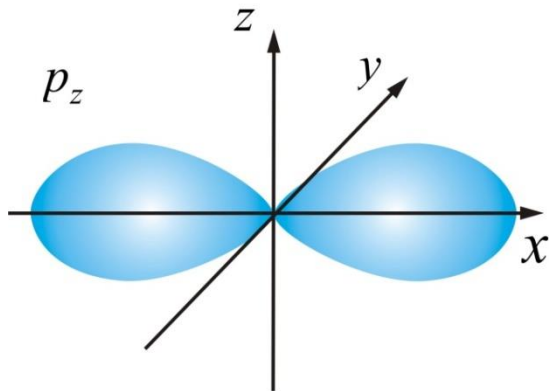
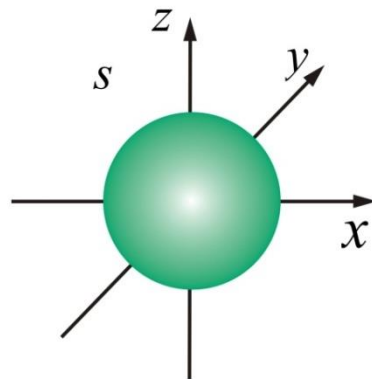
	0	1	2	3
<i>l</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

Квадрат модуля функции $|\Psi|^2$

характеризует вероятность найти электрон в заданной точке.

Область пространства, в которой высока вероятность обнаружить электрон (не менее 0,95), называют орбиталью.

l	0	1
	s	p



Решая последовательно задачу об электро́не в прямоугольной потенциальной яме мы доказали только то, что *энергия и положение электрона квантуются, т.е. принимают дискретные значения.*

Решая уравнения Шредингера для атома можно получить выражения для энергии, момента импульса и других динамических переменных электрона без привлечения каких-либо постулатов.

Воздействуя на Ψ – функцию, *оператором момента импульса* (движение электрона вокруг ядра осуществляется по криволинейной траектории) *можно получить выражение для момента импульса.*

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

Оказалось, что одновременно определенные значения могут иметь лишь квадрат момента импульса и одна из проекций на координатные оси. Две другие проекции оказываются при этом совершенно неопределенными.

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.

$$\hat{\vec{L}}^2 \Psi = L^2 \Psi$$

Решение этого уравнения является очень трудным. Поэтому ограничимся только конечным результатом.

Собственное значение *орбитального момента импульса электрона* L_e

$$L_e = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (9)$$

l – орбитальное квантовое число ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$)
Из этого выражения видно, что *момент импульса электрона в атоме тоже квантуется.*

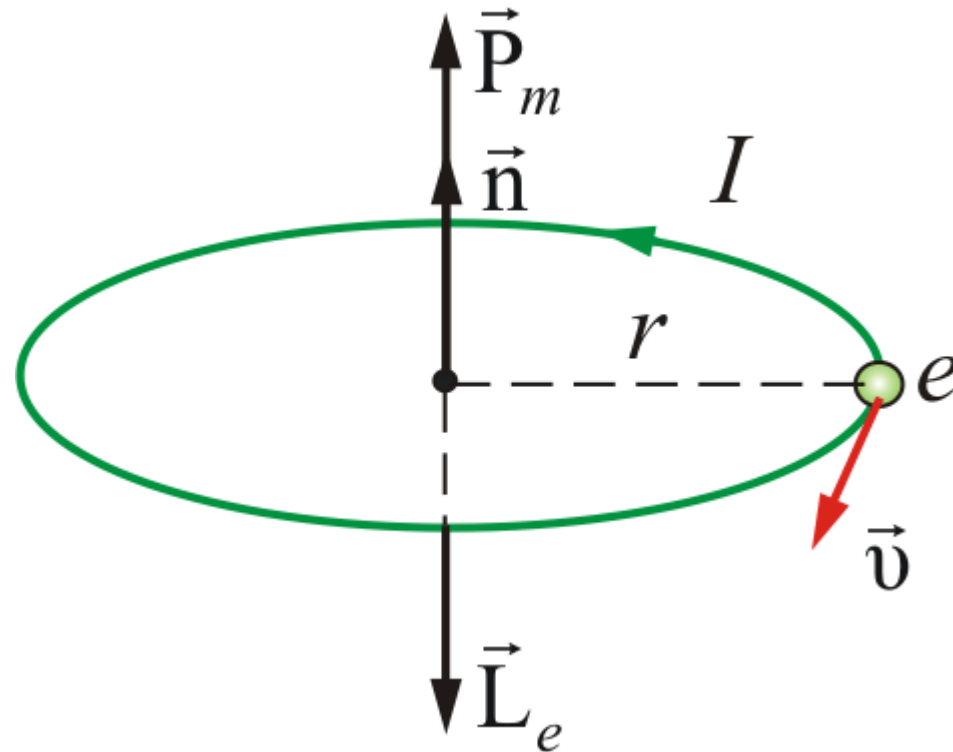
Между \vec{L} и \vec{P}_m существует связь

$$\vec{P}_m = -g\vec{L} = -\frac{|e|}{2m}\vec{L} \quad (10)$$

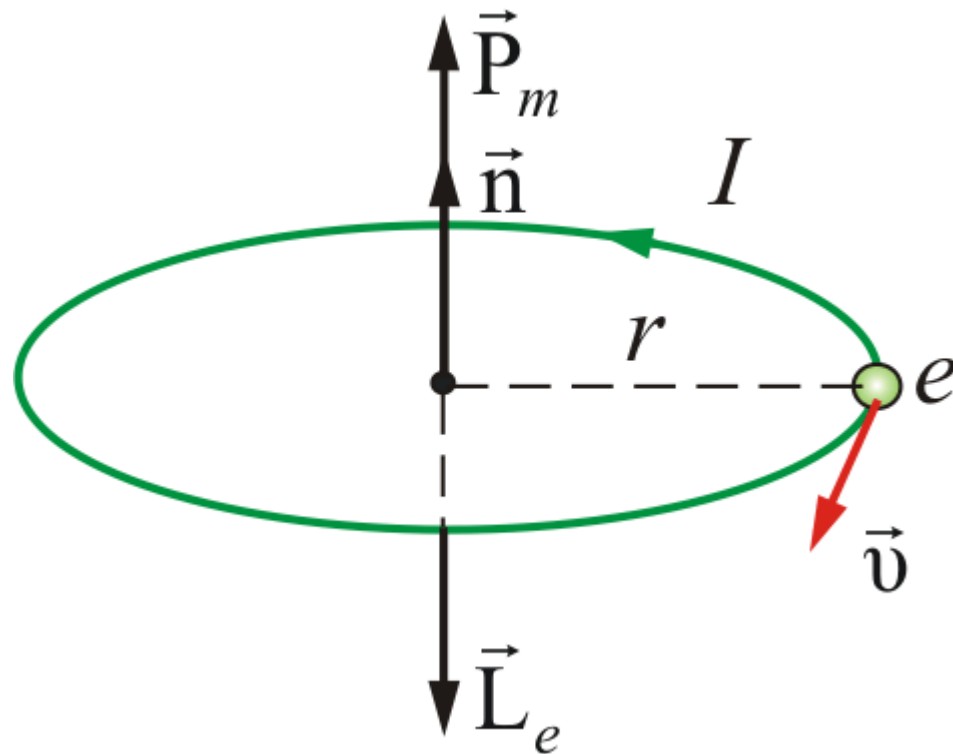
где $g = \frac{|e|}{2m}$ — орбитальное гиромагнитное отношение.

Такая связь векторов сохраняется и в теории Бора.

В *квантовой механике*, естественно, не может быть указана ориентация \vec{L} и \vec{P}_m относительно плоскости электронной орбиты (орбиты, в буквальном смысле этого слова, нет).



Для указанной ориентации \vec{L} и \vec{P}_m должно быть выбрано некоторое направление в пространстве, и расположение \vec{L} может быть задано углом между вектором \vec{L} и этим направлением. *За указанное направление выбирается направление внешнего магнитного поля*



В классической физике представлялось само собой разумеющимся, что вектор орбитального момента импульса электрона \vec{L} (или магнитного момента \vec{P}_m) может быть ориентирован *относительно выбранного направления произвольным образом*, т.е. плоскость Боровских орбит тоже может быть ориентирована произвольно.

Однако, такое предположение оказалось ошибочным.

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**

$$L_z = m\hbar \quad (12)$$

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

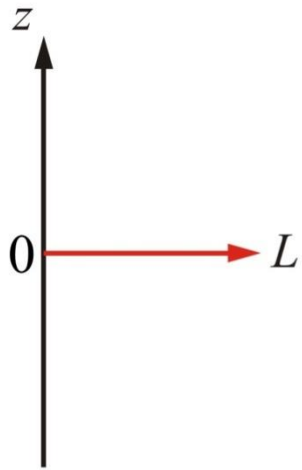
Таким образом, \vec{L} может принимать $(2l + 1)$ ориентаций в пространстве.

Определим величину модуля \vec{L} .

Т.к. проекция не может быть больше модуля вектора, то, следовательно $m\hbar \leq \hbar\sqrt{l(l+1)}$. Отсюда следует, что максимальное значение $|m| = l$ (m – целое число).

Итак, m тоже может принимать $(2l + 1)$ значений ($l = 0$ дает одно «лишнее» значение), т. е. \vec{L} может принимать $(2l + 1)$ ориентаций в пространстве.

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

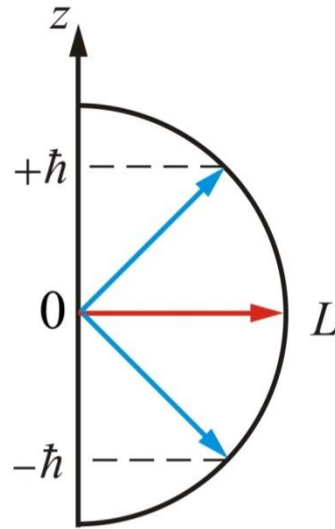


s-состояние

$$l = 0$$

$$m = 0$$

$$L_z = 0$$

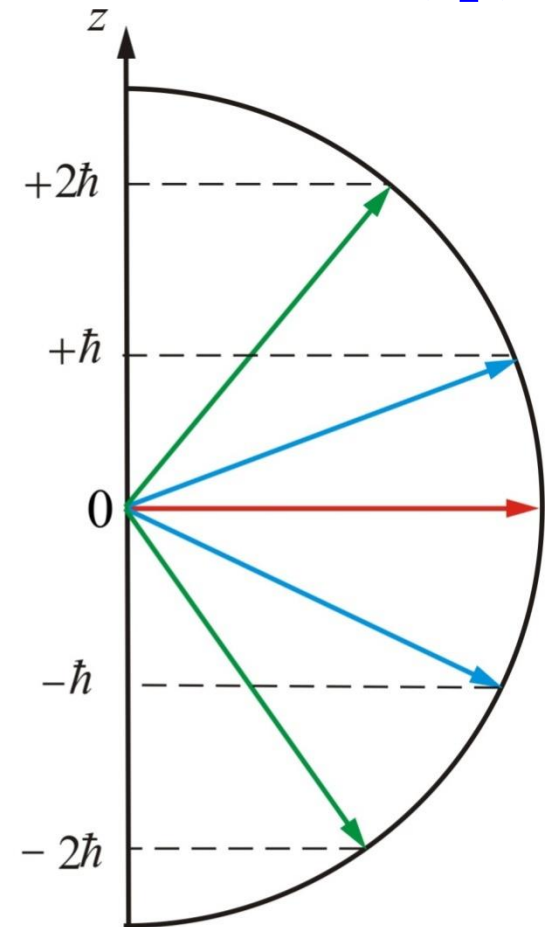


p-состояние

$$l = 1$$

$$m = 0, \pm 1$$

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



d-состояние

$$l = 2$$

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

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

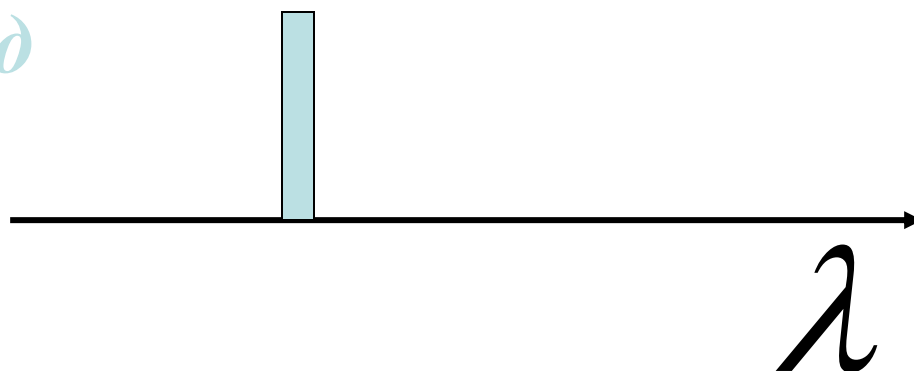
Таким образом, пространственное квантование приводит к «расщеплению» энергетических уровней на ряд подуровней.

Расщепление энергетических уровней в магнитном поле было обнаружено в 1896 г. голландским физиком П. Зееманом и получило название **эффекта Зеемана**.

Расщепление уровней энергии во внешнем электрическом поле тоже доказано экспериментально и называется **эффектом Штарка**.

Эффект Зеемана

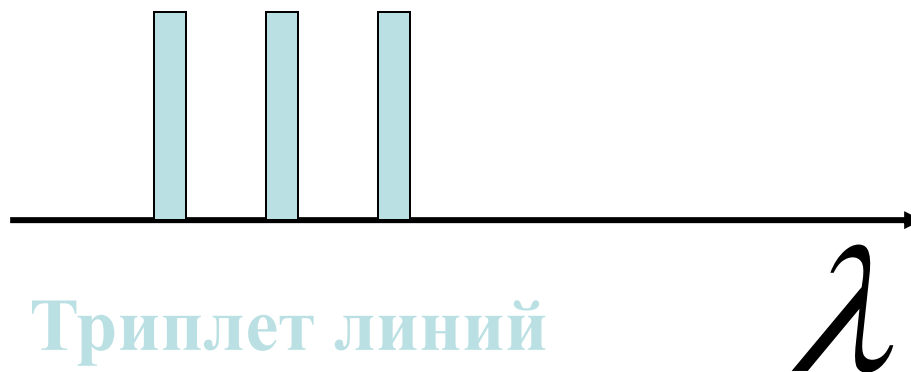
P - S переход

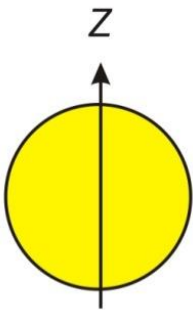
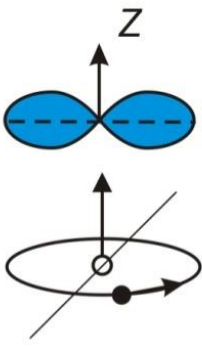
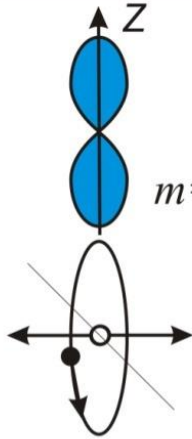
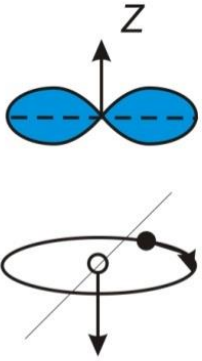
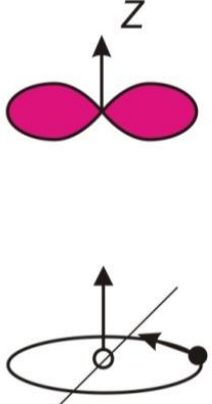

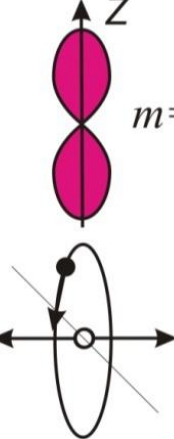
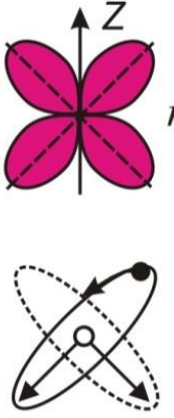
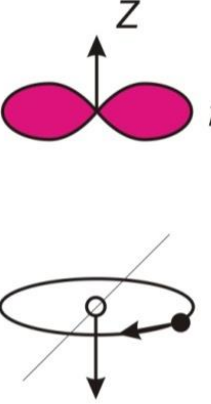
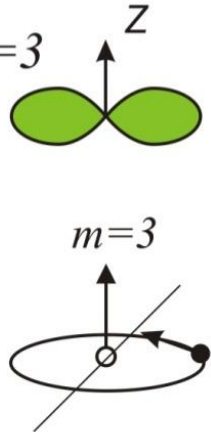
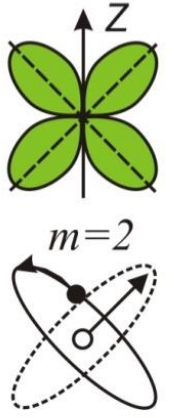
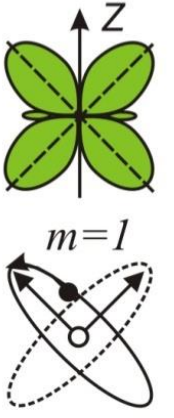
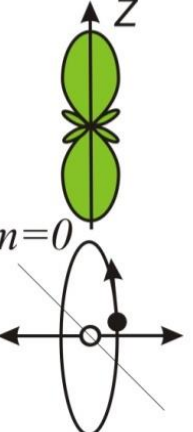
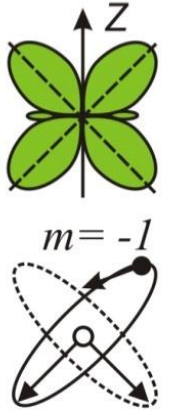
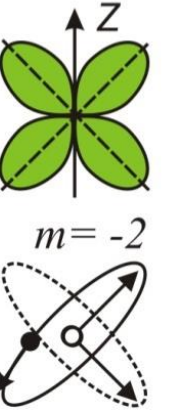
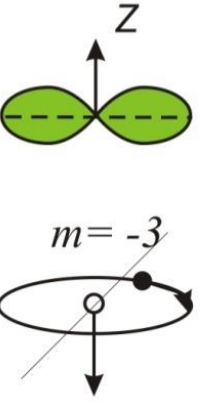


В

МАГНИТНОМ

ПОЛЕ



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

13.2. Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

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

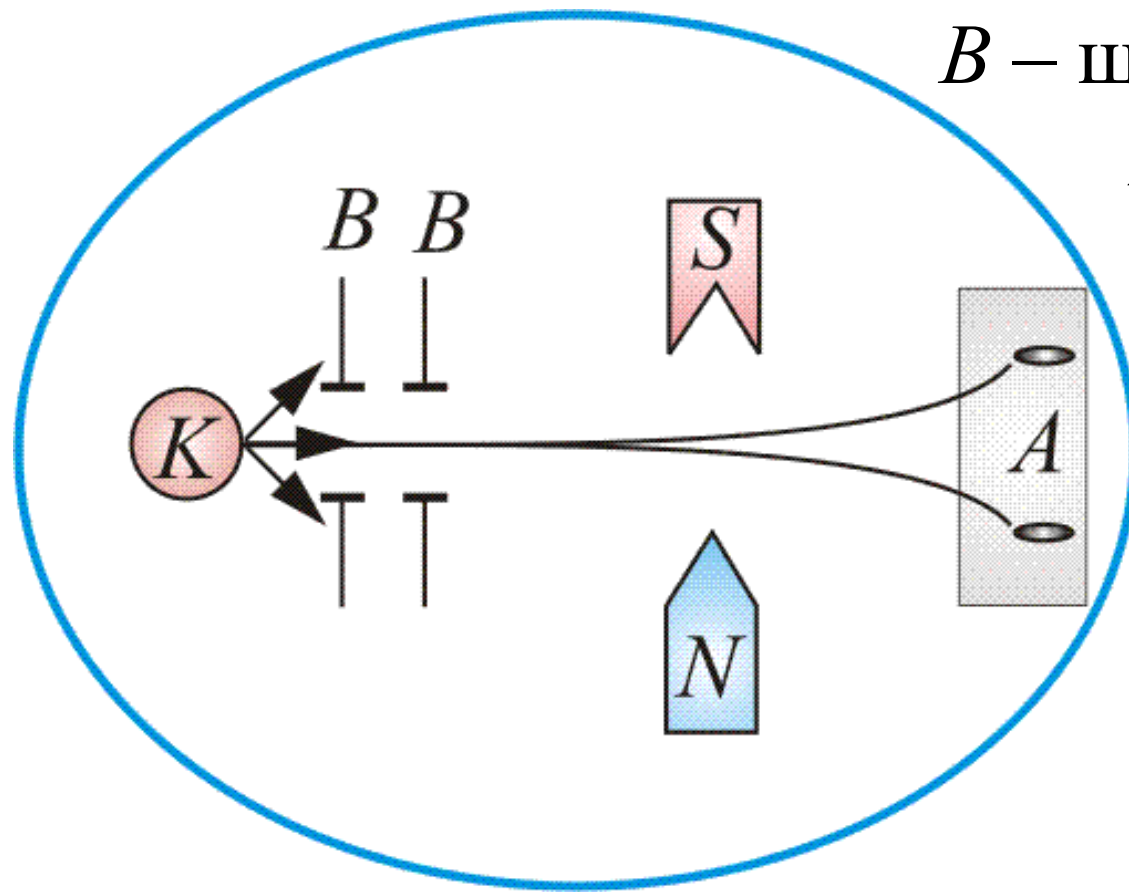
Для химических элементов, образующих первую группу таблицы Менделеева и имеющих один валентный электрон, магнитный момент атома равен магнитному моменту валентного электрона, т. е. одного электрона.

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. Только при этом можно было получить силу, действующую на каждый атом в отдельности.

В колбе вакуум 10^{-5} мм. рт. ст., *K* – *серебряный шарик*, который нагревался до температуры испарения (рисунок 5).

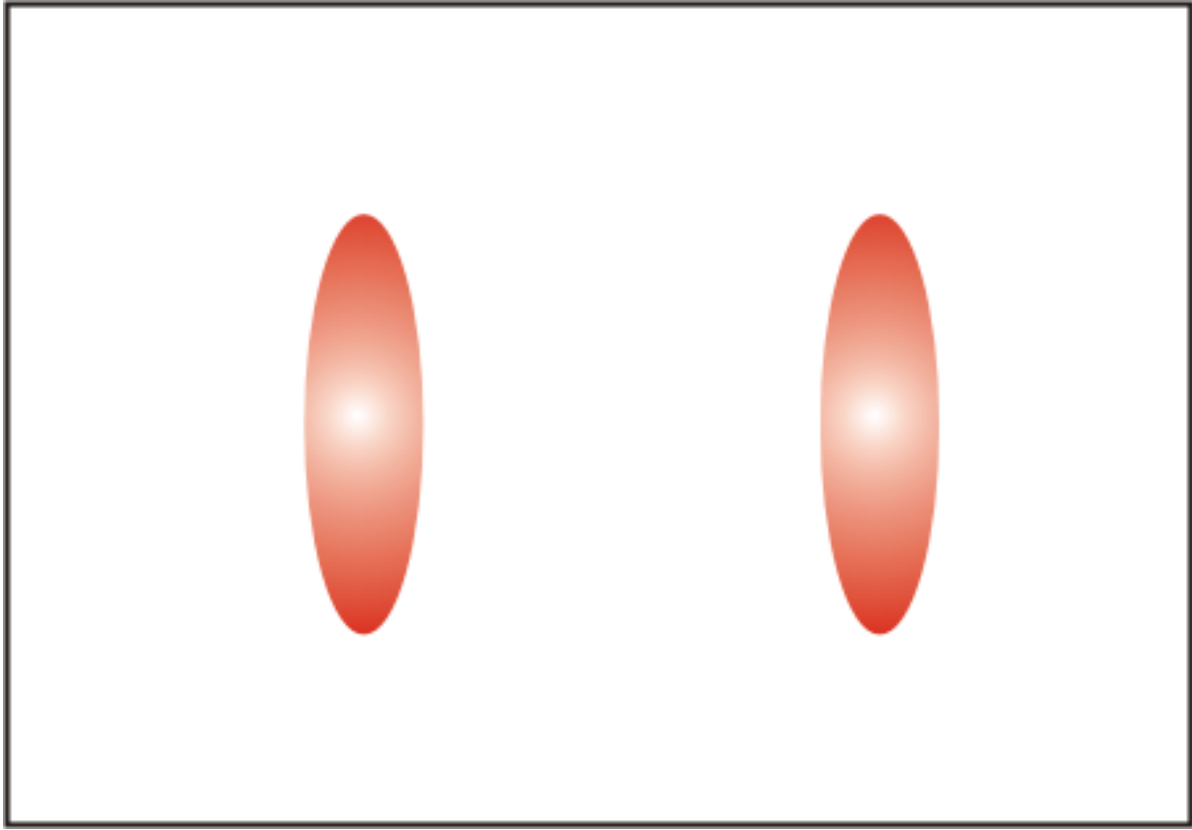
Атомы серебра летели с тепловой скоростью около 100 м/с



B – щелевые диафрагмы
A – фотопластинка.

Если бы момент импульса атома \vec{L} (и его магнитный момент $\vec{\mu}_m$) мог принимать произвольные ориентаций в пространстве, т.е. в магнитном поле, то можно было ожидать непрерывного распределения попаданий атомов серебра на фотопластинку с большой плотностью попаданий в середине.

Но на опыте были получены совершенно неожиданные результаты: на фотопластинке получились *две резкие полосы* — все атомы отклонялись в магнитном поле двояким образом, соответствующим лишь *двум возможным ориентациям магнитного момента*.



Этим доказывался квантовый характер магнитных моментов электронов.

Количественный анализ показал, что проекция магнитного момента электрона равна

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1} \text{ — магнетон Бора}$$

Т.е. для серебра Штерн и Герлах получили, что *проекция магнитного момента* атома (электрона) на направление магнитного поля *численно равна магнетону Бора.*

$$P_m = \frac{e}{2m} L = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

Опыты Штерна и Герлаха не только *подтвердили пространственное квантование* моментов импульсов в магнитном поле, но и дали экспериментальное подтверждение тому, что *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 (\hbar – единица измерения механического момента импульса).

Кроме того, в этих опытах было обнаружено новое явление. Валентный электрон в основном состоянии атома серебра имеет орбитальное квантовое число $l = 0$ (s – состояние).

Но при $l = 0$,

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} = 0$$

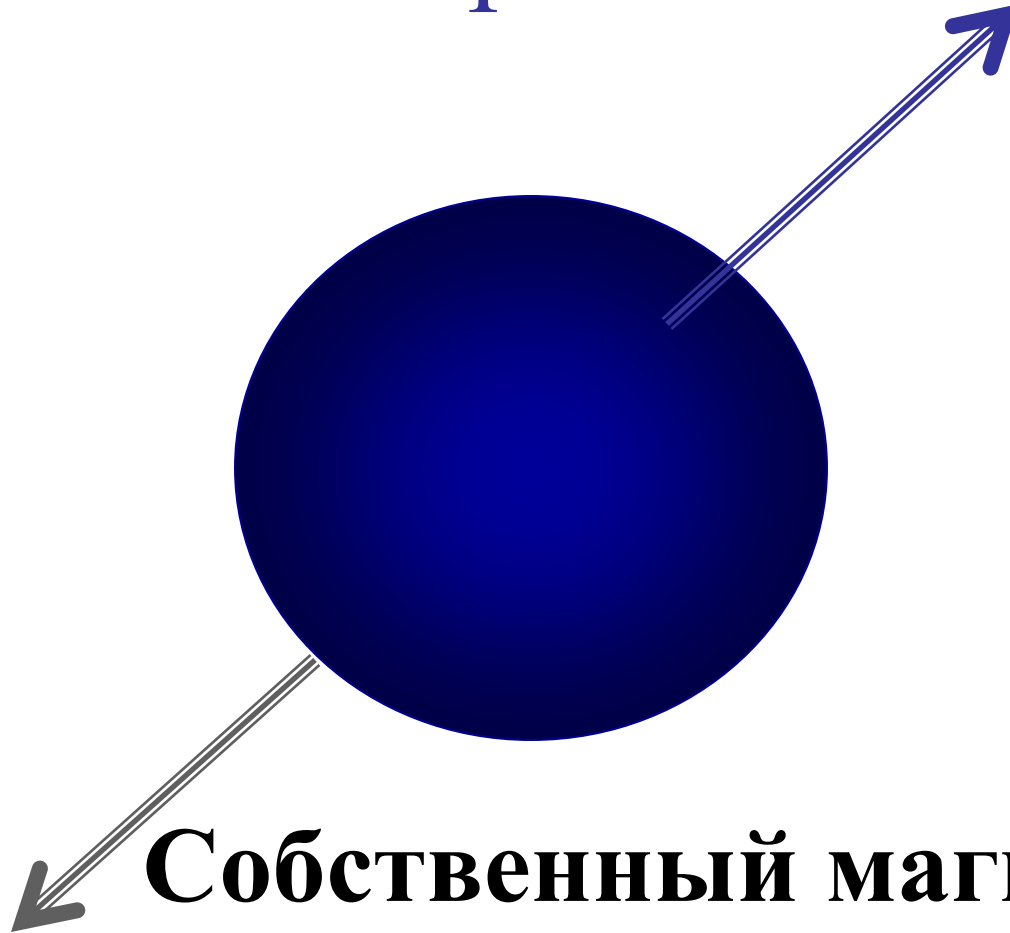
(проекция момента импульса на направление внешнего поля равна нулю).

Возник вопрос, пространственное квантование *какого момента импульса* обнаружилось в этих опытах и проекция какого магнитного момента равна магнетону Бора?

В 1925 г. студенты Геттингенского университета *Гаудсмит* и *Уленбек* предложили существование **собственного механического момента импульса у электрона S (спина)** и, соответственно, *собственного магнитного момента электрона m_s* .

Введение понятия спина сразу объяснило ряд затруднений, имевшихся к тому времени в квантовой механике и в первую очередь, результатов опытов Штерна и Герлаха.

Спин электрона S



**Собственный магнитный
момент электрона**

Авторы дали такое толкование *спина*:

электрон вращающийся волчок.

Но тогда следует, что «поверхность» волчка (электрона) должна вращаться с линейной скоростью равной $300c$, где c – скорость света.

От такого толкования спина пришлось отказаться.

Спин, как заряд и масса есть свойство электрона.

П.Дирак впоследствии показал, что *существование спина вытекает из решения релятивистского волнового уравнения Шредингера.*

Из общих выводов квантовой механики следует что *спин*

$$L_S = \hbar \sqrt{S(S + 1)}$$

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 L_{Sz} 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 $S = 1/2$.

Для атомов первой группы, валентный электрон которых находится в s – состоянии ($l = 0$) *момент импульса атома равен спину валентного электрона.*

Поэтому *обнаруженное для таких атомов пространственное квантование момента импульса в магнитном поле является доказательством наличия у спина лишь двух ориентаций во внешнем поле.*

(Опыты с электронами в p – состоянии подтвердили этот вывод, хотя картина получилась более сложной) (желтая линия натрия – дуплет из-за наличия спина).

Численное значение спина электрона

$$L_S = \sqrt{(1/2)(1/2 + 1)\hbar} = \frac{\sqrt{3}\hbar}{2}$$

По аналогии с пространственным квантованием орбитального момента (L) проекция $L_{Sz} = m_S \hbar$, т.е. тоже **должна быть квантованной величиной** (аналогично, как $m = \pm e$, то и $m_S = \pm S$).

Проекция спина на направление внешнего магнитного поля, являясь квантовой величиной, определяется выражением: $L_{sz} = \hbar m_s$ где m_s – **магнитное спиновое квантовое число**. $m_s = \pm 1/2$ может принимать только два значения, что и наблюдается в опыте Штерна и Герлаха.

Итак, *магнитное спиновое квантовое число*
 $m_s = \pm 1/2$ *может принимать два значения.*

Спиновое квантовое число S имеет только одно значение $S = 1/2$.

Проекция *спинового механического момента импульса на направление внешнего магнитного поля может принимать два значения:*

$$L_{S_z} = \pm 1/2 \hbar \quad (13)$$

Так как мы всегда имеем дело с проекциями, то говоря, что спин имеет две ориентации; имеем в виду, что две проекции.

Проекция магнитного момента электрона

на направление внешнего поля:

$$P_{mS_z} = \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

(часто говорят о собственном магнитном моменте электрона)

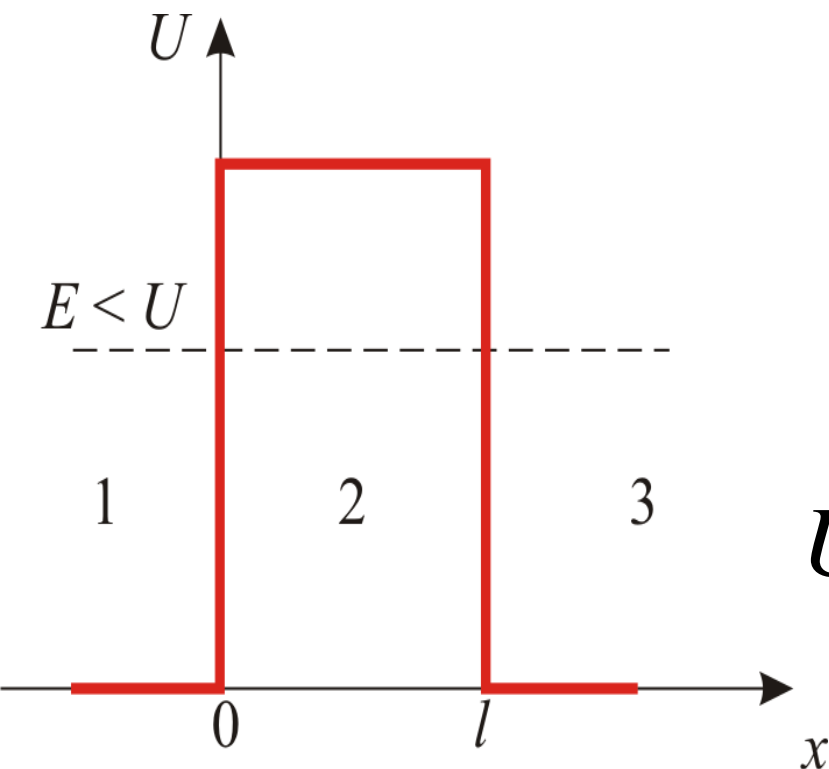
Отношение

$$\frac{P_{msz}}{L_{sz}} = -\frac{e}{m_e} = \gamma_s$$

— спиновое гиромагнитное отношение.

14. Прохождение частиц сквозь

потенциальный барьер. Туннельный эффект



Рассмотрим простейший потенциальный барьер прямоугольной формы высоты U и шириной l для одномерного (по оси x) движения частицы.

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 & 1 \text{ обл.} \\ U, & 0 < x < l & 2 \text{ обл.} \\ 0, & x > l & 3 \text{ обл.} \end{cases}$$

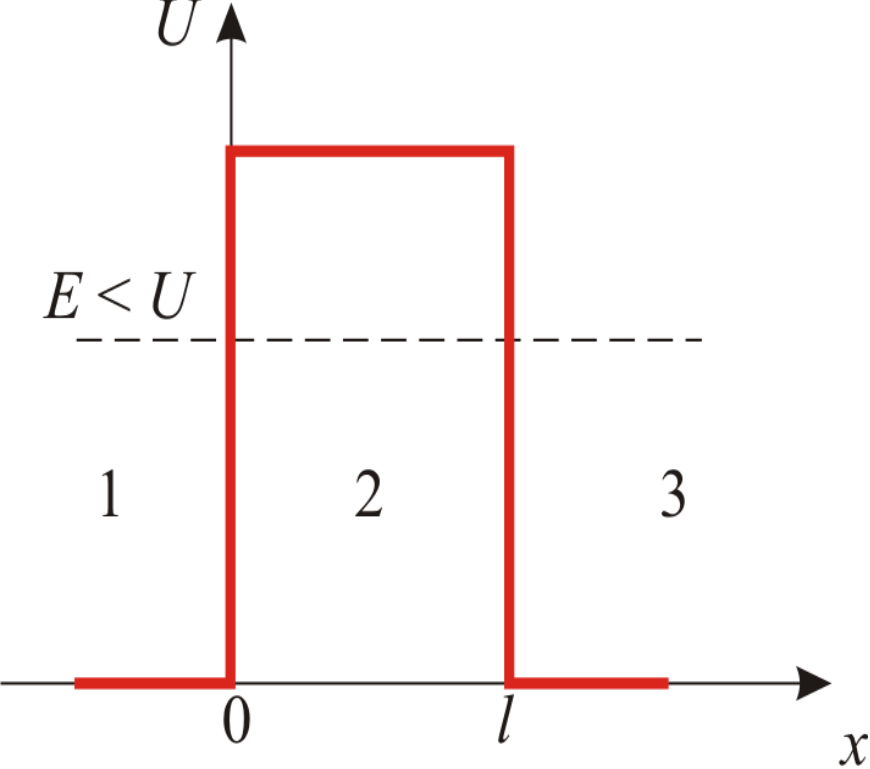
При данных условиях задачи **классическая**

частица, обладающая энергией E :

либо беспрепятственно пройдет над барьером ($E > U$)

либо отразится от него ($E < U$) и будет двигаться в

обратную сторону, т.е. она не может проникнуть через барьер.



Для микрочастицы же, даже при $E > U$, имеется отличная от нуля возможность, что частица отразится от барьера и будет двигаться в обратную сторону.

При $E < U$ имеется также отличная от нуля вероятность, что частица окажется в области $x > l$, т.е. проникнет сквозь барьер.

Такой вывод следует непосредственно из решения уравнения Шредингера, описывающего движение микрочастицы при данных условиях задачи.

Уравнение Шредингера для состояний для

каждой их выделенных областей имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \Psi_{1,3}}{\partial x^2} + k^2 \Psi_{1,3} = 0 \quad \left(\text{для } 1, 3 \text{ обл. } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \right)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi_2}{\partial x^2} + q^2 \Psi_2 = 0 \quad \left(\text{для } 2 \text{ обл. } q^2 = \frac{2m(E - U)}{\hbar^2} \right)$$

Здесь $q = i\beta$ – мнимое число, $\beta = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar}$.

Общее решение этих дифф. уравнений:

$$\Psi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \quad (1)$$

$$\Psi_2(x) = A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx} \quad (2)$$

$$\Psi_3(x) = A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx} \quad (3)$$

Учитывая значение q и то, что $A_1 = 1$, $B_3 = 0$, получим **решение уравнения Шредингера** для **трех областей** в следующем виде:

$$\Psi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \quad (1)$$

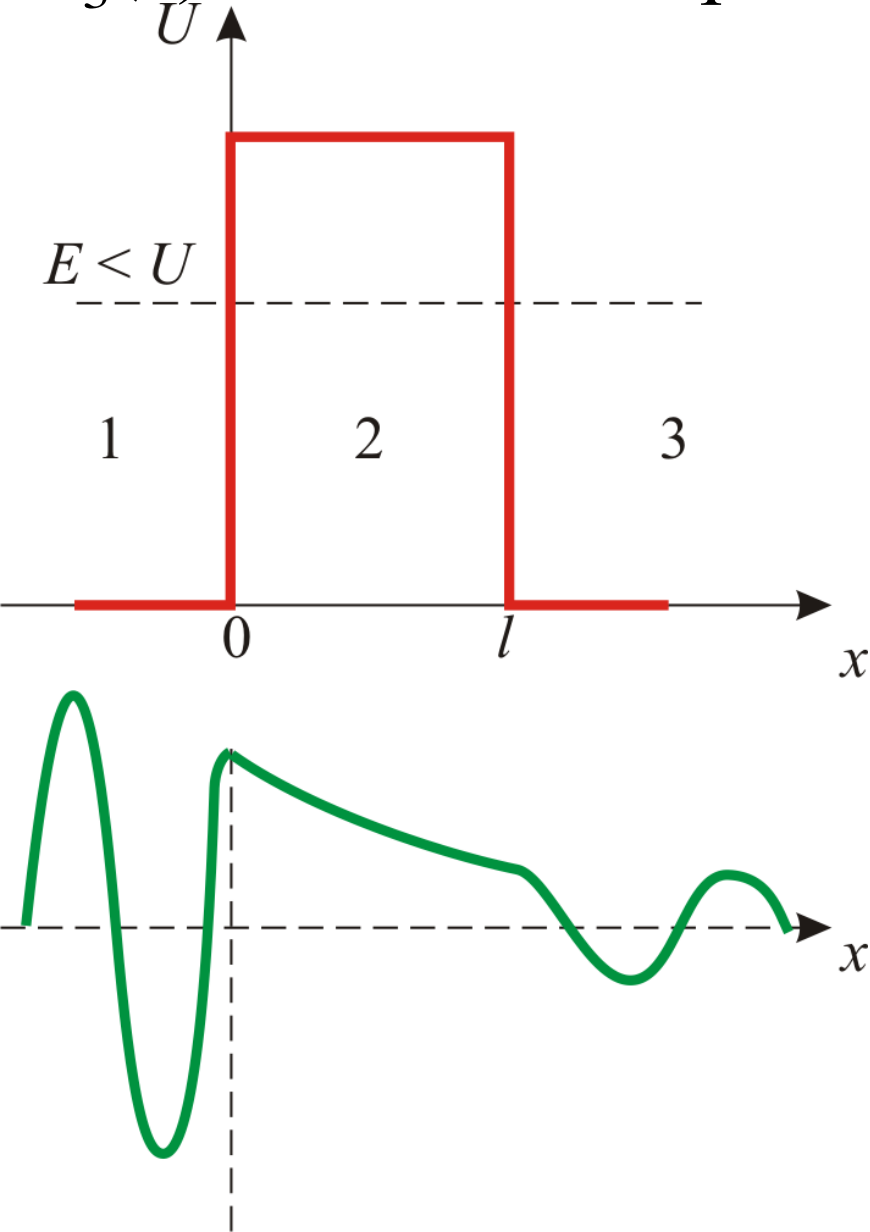
$$\Psi_2(x) = A_2 e^{-\beta x} + B_2 e^{\beta x} \quad (2)$$

$$\Psi_3(x) = A_3 e^{ikx} \quad (3)$$

В области 2 функция **уже не соответствует плоским волнам**, распространяющимся в обе стороны, поскольку показатели степени не мнимые а действительные

Качественный анализ функций $\Psi_1(x)$, $\Psi_2(x)$,

$\Psi_3(x)$ показан на рис.



1. В области 1 плоская волна де Бройля.

2. Волновая функция не равна нулю и внутри барьера, хотя уже не соответствует плоским волнам де Бройля

3. В области 3, если барьер не очень широк, будет опять иметь вид волн де Бройля с тем же импульсом, т.е. с той же частотой, но с меньшей амплитудой.

Таким образом, *квантовая механика* приводит к принципиально новому квантовому явлению -

туннельному эффекту,

в результате которого микрообъект может пройти через барьер.

Коэффициент прозрачности для барьера

прямоугольной формы

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)l}\right)$$

Для барьера произвольной формы

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U - E)l} dx\right)$$

Прохождение частицы сквозь барьер **можно пояснить соотношением неопределенностей:**

Неопределенность импульса на отрезке $\Delta x = l$ составляет

$$\Delta p > \frac{h}{l}.$$

Связанная с этим разбросом в значении импульса

кинетическая энергия $K = \frac{\Delta p^2}{2m}$

может оказаться достаточной для того, чтобы полная энергия оказалась больше потенциальной.

С классической точки зрения прохождение частицы сквозь потенциальный барьер при $E < U$ невозможно, так как частица, находясь в области барьера, должна была бы обладать отрицательной кинетической энергией.

Туннельный эффект является *специфическим квантовым эффектом*.

Основы теории туннельных переходов
заложены работами *советских ученых*

Л.И. Мандельштама и М.А. Леонтовича в 1928 г.

Туннельное прохождение сквозь
потенциальный барьер лежит в *основе многих
явлений:*

- физики твердого тела (например, явления в
контактном слое на границе двух
полупроводников),
- атомной и ядерной физики
(например, α -распад, протекание термоядерных
реакций).