

Часть 1

- 1) Движение свободной частицы
- 2) Частица в одномерной прямоугольной бесконечно глубокой потенциальной яме.
- 3) Прохождение частицы через потенциальный барьер. Туннельный эффект.
- 4) Линейный гармонический осциллятор в квантовой механике.
- 5) Атом водорода в квантовой механике.

Часть 2

Строение атомов

- 1) Принцип Паули. Спин электрона. Спиновое квантовое число.
- 2) Распределение электронов в атоме.
- 3) Рентгеновское излучение. Закон Моули.

Атом водорода.

В атоме водорода электрон движется в кулоновском поле ядра. Потенциальная энергия его взаимодействия с ядром описывается:

$$U = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

и имеет вид

(Рисунок)

Уравнение Шредингера в этом случае имеет вид:

$$\Delta\Psi \neq \frac{2m_e}{n^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad (5)$$

Поле является центрально-симметричным. Поэтому при решении уравнения (5) удобнее воспользоваться сферической системой координат (r, θ, φ).

Можно показать, что уравнение (5) имеет решения, удовлетворяющие условию непрерывности, конечности и однозначности функции ψ при дискретных отрицательных значениях энергии.

$$E_n = - \frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Последнее выражение совпадает со значением энергии водородного атома, полученным из теории Бора.

Оценим разность энергий двух соседних энергетических уровней:

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n \sim (n+1)^2 - n^2 = n^2 + 2n + 1 - n^2 = (2n+1) \frac{\pi^2 n^2}{2me^2}$$

Столь густо расположенные энергетические уровни будут практически восприниматься как сплошной спектр. Так что, хотя в принципе условие квантования имеет место, но на характере движения молекул сказываться не будет.

Аналогичный результат получается если взять m порядка массы электрона ($\sim 10^{-27} \text{r}$) при тех же размерах ямы, что соответствует движению свободного электрона в металле. В этом случае: $\Delta E_n \sim 10^{-16} n \text{ эрг} = 10^{-23} n \text{ Дж} = 10^{-4} \text{ эВ}$

Совсем иной результат получается для электрона, если область в которой он движется будет иметь порядок атомных размеров $l \sim 10^{-8} \text{ см}$.

В этом случае $\Delta E_n \sim 10^2 n \text{ эрг} = 10^{-5} n \text{ Дж} = 10^{14} \text{ эВ}$

Очевидно, что в этом случае дискретность энергетических уровней будет проявляться весьма занятным образом.

Рассмотренная задача о движении частицы в прямоугольной потенциальной яме интересна лишь в том смысле, что показывает различие между движением классической и квантовой частицы.

Для квантовой частицы характерно наличие $E_{\min}$.

Таким образом в квантовой механике состояние микрообъекта полностью определяется $\psi(x, y, z, t)$, $|\psi|^2$ которой задает $\frac{dW}{dV}$ в точке с координатами x, y, z в момент времени t .

$\Psi(x, y, z, 0)$ – причина

$\Psi(x, y, z, t)$ - следствие

- форма принципа причинности в квантовой механики.

4) Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер. Туннельный эффект.

(Рисунок)

$U(x) = 0$ если $x < 0$, U если $0 \leq x \leq 1$, 0 если $x > 1$

$$\frac{d^2\psi_{1,3}}{dx^2} + \omega_{1,3}^2\psi_{1,3} = 0 \quad \omega_{1,3}^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0$$

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} + \omega_2^2\psi_2 = 0 \quad \omega_2^2 = \frac{2m(E - U)}{\hbar^2} < 0$$

$$\psi_1(x) = A_1 e^{i\omega_1 x} + \beta_1 e^{-i\omega_1 x}$$

$$\psi_2(x) = A_2 e^{i\omega_2 x} + \beta_2 e^{-i\omega_2 x}$$

$$\psi_3(x) = A_3 e^{i\omega_3 x} + \beta_3 e^{-i\omega_3 x}$$

$$\psi_1 = \psi_1(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = A_1 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x)} + B_1 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et + p_x x)}$$

Аналогично для ψ_3 , но $B_3 = 0$ в области 2.

(Рисунок)

Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер можно объяснить на основании принципа неопределенности:

$$\Delta x \cong e \rightarrow \Delta p > \frac{\hbar}{e}$$

$$\frac{(\Delta p)^2}{2m} - \text{разброс кинетической энергии}$$

Рисунок

Туннельный эффект:

$$D \sim \frac{|\psi_3|^2}{|\psi_1|^2} = \frac{|A_2 e^{-\beta \cdot l}|^2}{|A_2 e^{-\beta \cdot 0}|^2} = e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)} \cdot l}$$

D – коэффициент непрозрачности:

$$D = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)} \cdot l}$$

$$D_0 \sim 1$$

5) Линейный гармонический осциллятор в квантовой механике.

Линейный гармонический осциллятор – система, совершающая одномерное движение под действием квазиупругой силы. Пример – математический и физический, маятники.

$$U = W_n = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2};$$

ω_0 – собств. ч. кол.

$$E = U(\pm x_{\max} = A)$$

(Рисунок)

Поэтому с точки зрения классической физики частица не может выйти за пределы
обрыв страницы

Потенциальная яма: $-x_{\max} \leq x \leq x_{\max}$

Гармонический осциллятор в квантовой механике описывается уравнением Шредингера:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} \right) \psi = 0$$

Решением этого уравнения является в. р. при собственном значении энергии:

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0, \text{ т.е.}$$

энергия квантового осциллятора может иметь дискретное значение, то есть квантуется.

$$E_0 = \frac{1}{2}n\omega_0 = E_{min} -$$

энергия нулевых колебаний $\neq 0$.

К иссл. т. др. при $T = 0$, $E = 0$, то есть должно исчезнуть рассеяние света, что противоречит результатам эксперимента.

$$\Delta E_n = n\omega_0$$

Строгий квантовомеханический расчет приводит к выводу что частицу можно обнаружить и за пределами дозволенной области.

(Рисунок)

W – вероятность что объясняется туннельным эффектом.

5) H, He^+, Li^{++} ,

Решение задачи об энергетических уровнях для атома водорода сводится к задаче о движении электрона в кулоновском поле ядра:

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

(Рисунок)

поле центрально-симметричное

$$\Delta\psi + \frac{2m}{n^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = 0$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

E_1 – основное состояние; E_n , $n = 2, \dots$ - возбужденное состояние. При $E < 0$ движение электронов является связанным. $E_\infty = 0$; при $E > 0$ движение электронов является свободным.

$$E_i = -E_1 = \frac{me^4}{8h^2 \varepsilon_0^2} = 13,55 \text{ эВ}$$

$$\psi_{n,l,m}(r, \Theta, \varphi);$$

n – главное квантовое число определяет энергетические уровни из решение уравнения Шредингера:

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

l – орбитальное квантовое число ($l = 0, 1, \dots, (n-1)$)

L_{ez} – проекция L_e на направление внешнего магнитного поля B .

$L_{ez} = L_m$, m – магнитное квантовое число.

Таким образом, магнитное квантовое число определяет проекцию момента импульса электрона на заданное направление. (Наличие магнитного квантового числа m должно привести в магнитное поле к расщеплению уровня с главным квантовым числом n на $(2l+1)$ подуровней. Соответственно, в спектре атома должно наблюдаться расщепление спектральных линий. В 1896 году расщепление спектральных линий в магнитном поле наблюдал голландский физик Зеелман, а во внешнем электрическом поле – Штарк).

Каждому значению E_n (кроме E_1) соответствует несколько волновых функций $\psi_{n,l,m}$, отличающихся значениями квантовых чисел l и m . Это означает, что атом водорода может иметь одно и то же значение E_n , находясь в нескольких различных состояниях.

Состояния с одинаковой энергией называются вырожденными, а число различных состояний с каким-либо значением энергии называется кратностью вырождения.

Кратность вырождения энергетических уровней легко вычислить исходя из возможных значений квантовых чисел l и m . Каждому из n значений квантового числа l соответствует $(2l+1)$ значений квантового числа m .

Следовательно, число различных состояний, соответствующих данному значению n :

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

Таким образом, каждый энергетический уровень водородного атома имеет кратность вырождения n^2 . Совокупность электронов, характеризующихся одним и тем же значением n , образует электронный слой. Совокупность электронов с одним и тем же значением квантового числа l образует электронную оболочку.

Строение атома

1) Принцип Паули. Спин электрона. Спиновое квантовое число.

В. Паули в 1925 году установил квантовомеханический закон, называемый принципом Паули или принципом исключений:

- в любом атоме не может быть двух одинаковых электронов, находящихся в двух одинаковых стационарных состояниях;
- в любом атоме квантовые наборы двух или нескольких электронов не могут полностью совпадать.

Две системы квантовых чисел, которые можно перевести одна в другую перестановкой двух электронов, представляют одно состояние – принцип неразличимости тождественных частиц.

Если в классической механике есть две частицы 1 и 2, то

(Рисунок)

в квантовой механике

(Рисунок)

То есть если в какой-то момент времени определено положение частиц 1 и 2, то в следующий момент лишь с некоторой вероятностью можно указать, где будет каждая частица. Волновая функция будет размазываться в пространстве.

В 1921 году Штерн и Гермах осуществили чрезвычайно изящный опыт. Пучок атомов Ag в нормальном состоянии ($n = 1, l = 0, m = 0$), испаряющихся из печи, пролетал между полюсами электромагнита, образуя благодаря своей форме сильно неоднородное магнитное поле, и попадая на пластинку. При отсутствии магнитного поля атомы осаждались на пластинке, давая на ней серебряное пятно.

При наложении магнитного поля пятно серебра раздваивалось, что соответствовало раздвоению атомного пучка.

Этот эффект был объяснен Гаудсмитом и Уленбергом(1925 г), которые предположили, что электроны в атоме обладают собственным моментом импульса (моментом количества движения), не связанным с движением электронов в пространстве. Этот собственный момент импульса электрона был назван спином электрона.

Из общих выводов квантовой механики следует, что спин электрона L_s должен быть квантовым, характеризуется так называемым спиновым квантовым числом и имеет $(2S+1)$ ориентацию в пространстве.

$$L_s = n\sqrt{S(S+1)}$$

Из опытов Штерна и Герлаха следует, что для спина электрона существует только 2 ориентации в пространстве, то есть:

$$2S + 1 = 2 \quad \text{и} \quad S = \frac{1}{2}$$

По аналогии с пространственным квантованием орбитального момента импульса электрона L_l , проекция L_s на заданное направление в пространстве (на направление внешнего магнитного поля) должна быть квантованной величиной и

$$L_{sz} = m_s n, \quad \text{где}$$

m_s – магнитное спиновое число; $m_s = \pm \frac{1}{2}$

- терминологическая неточность: часто, говоря о m_s , называют его спиновым квантовым числом.

Принцип Паули – в атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковой комбинацией всех квантовых чисел n , l , m и m_s .

Пользуясь принципом Паули сосчитаем максимальное число электронов в атоме, имеющих заданные значения $4x$, $3x$, $2x$ и первого квантовых чисел:

$$Z_1(n, l, m, m_s) = 1$$

$$Z_2(n, l, m) = 2 \quad (m_s = \pm \frac{1}{2})$$

$$Z_3(n, l) = 2(2l + 1) \quad (m \text{ имеет } 2l + 1 \text{ ориентацию в пространстве})$$

$$Z_4(n) = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = [2(n - 1) + 2]n = 2n^2 \quad (6)$$

2) Электронные слои, отличающиеся значением n принято обозначать (начиная с ближайшего к атомному ядру слоя с $n = 1$) заглавными буквами латинского алфавита:

$n = 1$ - K – слой

$n = 2$ - L – слой

$n = 3$ - M – слой

$n = 4$ - N – слой

$n = 5$ - O – слой и т. д.

Электронные оболочки обозначают (начиная с оболочки с $l = 0$) строчными буквами латинского алфавита:

$l = 0$ - s – оболочка

$l = 1$ - p – оболочка

$l = 2$ - d – оболочка

$l = 3$ - f – оболочка

$l = 4$ - g – оболочка и т. д.

Учитывая эти обозначения и формулу (6) можно представить распределение электронов по электронным слоям и оболочкам атома таблицей (для первых пяти слоев и пяти оболочек) (см. таблицу 11).

Состояние атома с указанием фактического распределения его электронов по оболочкам, то есть электронную конфигурацию атома, принято записывать символически посредством трех символов (знаков):

- номера слоя
- буквы, обозначающей оболочку слоя
- верхнего числового индекса при этой букве, равного числу электронов, находящихся в этой оболочке

Изложенных сведений достаточно для обоснования строения периодической системы Менделеева. Порядок заполнения электронных состояний в слоях атомов, а в пределах одного слоя в оболочках, должен соответствовать последовательности расположения электронных уровней с данными n и l . Сначала заполняются состояния с наименьшей возможной энергией, а затем состояния со все большей энергией. Для легких атомов этот порядок соответствует тому, что сначала заполняется слой с наименьшим значением n и лишь затем должен заполняться следующий

слой. В пределах одного слоя сначала заполняется состояние с $l = 0$, а затем все остальные вплоть до $l = n - 1$. (таблица 12).

K – слой: H, He;

L – слой: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne

Следует ожидать, что третий слой будет иметь все $2n^2$ состояний с $n = 3$:

2 электрона $\rightarrow 3S$

6 электронов $\rightarrow 3P$

10 электронов $\rightarrow 3d$

всего 18 возможных состояний

Однако при заполнении третьего слоя начинает играть роль другой эффект.

Из предыдущих рассуждений известно, что электроны с большим моментом импульса находятся в среднем дальше от ядра чем электроны с меньшим моментом импульса. На удаленный от ядра электроны действует заряд, несколько меньший заряда ядра Ze , так как внутренние электроны с малым моментом импульса частично экранируют ядро. Поэтому на внешние электроны действует меньшая сила притяжения, и они слабее связаны в атоме. Для состояний с $n = 3$ (и более высоких) этот эффект вызывает значительные изменения в энергиях атомных состояний. Так энергия 4S-состояния в действительности оказывается ниже энергии 3d-состояния. Следовательно, 4S-состояние заполняется раньше, чем 3d-состояние. Аналогично 5S-состояние раньше чем 4d-состояние.

Для переходных элементов периодической системы очень сильный экранирующий эффект, в результате чего происходит заполнение состояний с “неправильным” значением n .

Сочетание принципа Паули и эффекта экранирования заряда ядра внутренними электронами полностью объясняет структуру электронных оболочек атомов.

3) Большую роль в исследовании строения и свойств электронных слоев атомов сыграли лучи, открытые в 1895 году В. Рентгеном и названные в его честь рентгеновскими лучами. Различают тормозное и характеристическое рентгеновское излучение. Для получения рентгеновских лучей служат рентгеновские трубки: $r = 10^{-6}$ мм. р. ст., электроны разгоняются до энергий $10^4 - 10^5$ эВ; анод – источник рентгеновских лучей.

Рентгеновские лучи это электромагнитные волны с длиной волны 0,01 – 800 А. Волновая электромагнитная природа рентгеновских лучей доказывается опытами по дифракции рентгеновских лучей.

Для обнаружения рентгеновских лучей используются различные их действия – на фотопленку, ионизирующие газы, вызывает флуоресцентное свечение в иллюминофорах.

При энергиях электронов, не превышающих некоторого критического значения, зависящего от материала амникатода, возникает рентгеновское излучение со сплошным спектром, подобным спектру белого света. Это излучение вызывается торможением быстрых электронов при движении их в веществе и потому его называют тормозным. Согласно классической теории излучения, торможении движущегося заряда должно действительно возникать излучение с непрерывным спектром. Особенность – рентгеновский спектр ограничен со стороны малых длин волн некоторой границей $\lambda_{\min}$, называемой границей сплошного спектра.

Наличие $\lambda_{\min}$ не может быть объяснено с классической волновой точки зрения на природу рентгеновского электромагнитного излучения.

$\lambda_{\min}$ зависит от $W_{\text{кин}}$.

На основе квантовых представлений:

$$W_{\text{кин}} = e\varphi_0 = h\nu_{\max} = h \frac{c}{\lambda_{\min}}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{ch}{e\varphi_0} = \frac{ch}{W_{\text{кин}}}$$

Эта формула полностью соответствует экспериментальным данным и лежит в основе одного из экспериментальных методов определения постоянной Планка.

Характеристическое излучение характеризует вещество амникатода. Имеет линейный спектр. Важная особенность этих спектров состоит в том, что атомы каждого химического элемента независимо от того, в каких химических соединениях они находятся, обладают своим вполне определенным линейным спектром характеристического рентгеновского излучения. В этом заключается отличие линейных рентгеновских спектров от оптических линейных спектров, которые существенно различаются для свободных атомов и тех же атомов, находящихся в химических соединениях.

Если сообщить атому достаточную энергию за счет столкновений с быстрыми электронами (как это происходит в рентгеновских трубках) или облучать его фотонами большой энергии, то удастся выбить одну из внутренних К электронов. Атом недолго остается в таком состоянии с вакансией в К – оболочке. Электрон с более удаленной от

ядра оболочки перейдет на К – слой и займет освободившееся место. Вероятнее всего, такой переход совершит L – электрон, испуская при этом жесткий фотон (линию K_{α} рентгеновского спектра). Но тогда в L – слое также образуется вакансия, которая будет заполнена электроном с одного из внешних слоев. В конце концов, после перехода электронов с одного слоя в другой и спускания серии рентгеновских квантов, из окружающей среды внешним слоем будет захвачен свободный электрон и атом вернется в нейтральное состояние.

Возникновение некоторых серий характеристического (рентгеновского) излучения показано на рисунке:

(Рисунок)

Самой жесткой (высокочастотной) является К – серия. Она возникает при электронных переходах:

$L \rightarrow K$ K_{α} – линия

$M \rightarrow K$ K_{β} – линия

$N \rightarrow K$ K_{γ} – линия и т. д.

В пределах этой серии наиболее мягкой является линия K_{α} , а наиболее жесткой линия, соответствующая переходу свободного электрона в К – слой.

Наряду с К – серией возникают и более мягкие рентгеновские серии: L – серия, M – серия и т. д.

Подробные исследования рентгеновских спектров различных элементов были выполнены в 1913 – 1914 гг. Р. Моули, учеником Резерфорда. На основе систематики рентгеновских спектров Моули показал, что существует прямая связь между энергией рентгеновских лучей и атомным номером испускающего их элемента. Он установил, что корень квадратный из частоты, соответствующей данной линии характеристического рентгеновского излучения, является линейной функцией атомного номера элемента – закон Моули.

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma), \quad C \text{ и } \sigma - \text{const}$$

