Военно-космическая академия имени А. Ф. Можайского

Кафедра №112 (Физики)

Раздел 5. Основы квантовой физики

Тема 31: Физика и свойства атомов и молекул

Лекция 2: Квантово-механическая модель атома водорода

***Цель лекции** – познакомиться с квантово-механической моделью атома водорода.*

Вопросы лекции:

1. ***Атом водорода в квантовой механике***
2. ***Правило отбора. Спектр атома водорода***
3. ***1s состояние электрона в атоме водорода***

Литература:

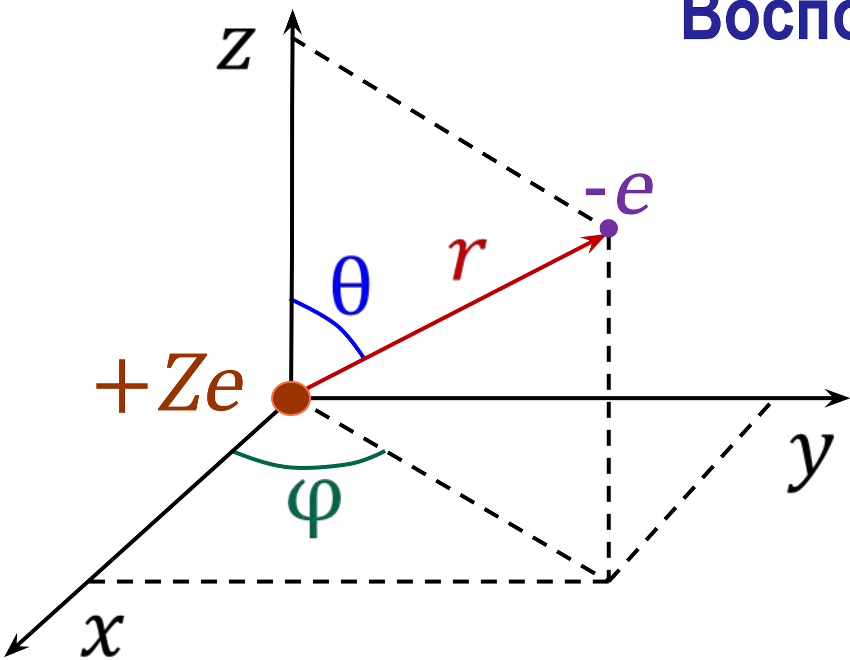
БЭУ п. 31.8 – 31.11; Доп. [1, стр. 418-422]; [2, стр. 344-347].

Техническое обеспечение:
Комплект мультимедийных средств обучения.
База данных анимаций физических процессов.

Вопрос №1
Атом водорода в квантовой механике

Электрон движется в кулоновском поле ядра.

Это поле – центрально-симметричное, стационарное.



Воспользуемся сферической СК:

$$(r, \theta, \varphi)$$

r **– длина радиуса-вектора;**

θ **– полярный угол;**

φ **– азимутальный угол.**

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

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

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

Потенциальная энергия электрона:

$$U(r,\theta,\varphi) = U(r) = \frac{(-e)\cdot Ze}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

Волновая функция (ВФ) электрона:

$$\xi = \Psi(r,\theta,\varphi,t) = \psi(r,\theta,\varphi)e^{-i\omega t}.$$

Плотность распределения вероятностей для координат электрона:

$$w(r,\theta,\varphi) = |\psi(r,\theta,\varphi)|^2.$$

Плотность распределения вероятностей для координат электрона

$$w(r, \varphi, \theta) = |\psi(r, \varphi, \theta)|^2.$$

Корпускулярная модель атома

Электрон – материальная точка, вращающаяся по *орбите* вокруг ядра.

Квантово-механическая модель атома

Орбиталь **– область пространства, в которой электрон «размазан» с неравномерной плотностью.**

Заряд электрона непрерывно распределен в «электронном облаке» с плотностью

$$\rho(r, \varphi, \theta) = -ew(r, \varphi, \theta) = -e|\psi(r, \varphi, \theta)|^2.$$

Квантово-механическая модель атома

Орбиталь **– область пространства, в которой электрон «размазан» с неравномерной плотностью.**

Заряд электрона непрерывно распределен в «электронном облаке» с плотностью

$$\rho(r,\varphi,\theta) = -ew(r,\varphi,\theta) = -e|\boxed{\psi(r,\varphi,\theta)}|^2.$$

?

Найти ВФ позволяет стационарное уравнение Шредингера

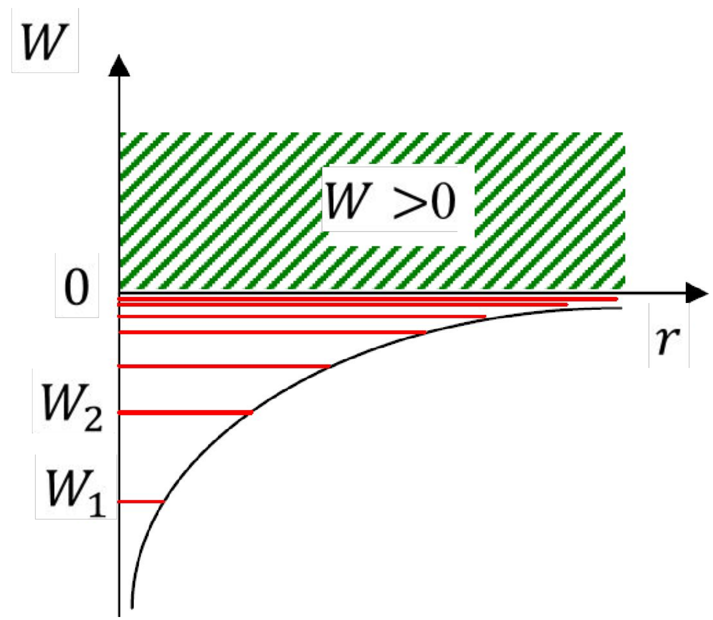
$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = 0. \qquad (12)$$

Найти ВФ позволяет стационарное уравнение Шредингера

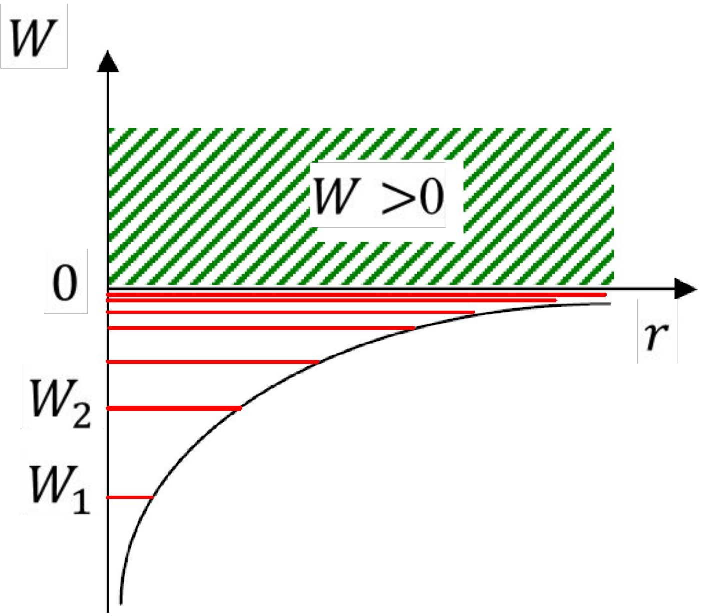
$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = 0. \quad (12)$$

Уравнение (12) имеет решения для дискретного набора собственных значений энергии:

$$W_n = -\frac{1}{n^2}\frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0 h^2}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \quad . \qquad (13)$$



Возможные значения энергии электрона



W_1 – ***основное*** *состояние атома;*

$W_2, W_3, \cdots$ – ***возбужденные*** *состояния атома;*

$W < 0$ – ***связанное*** *движение электронов;*

$W > 0$ – ***свободное*** *движение электронов (энергия не квантуется).*

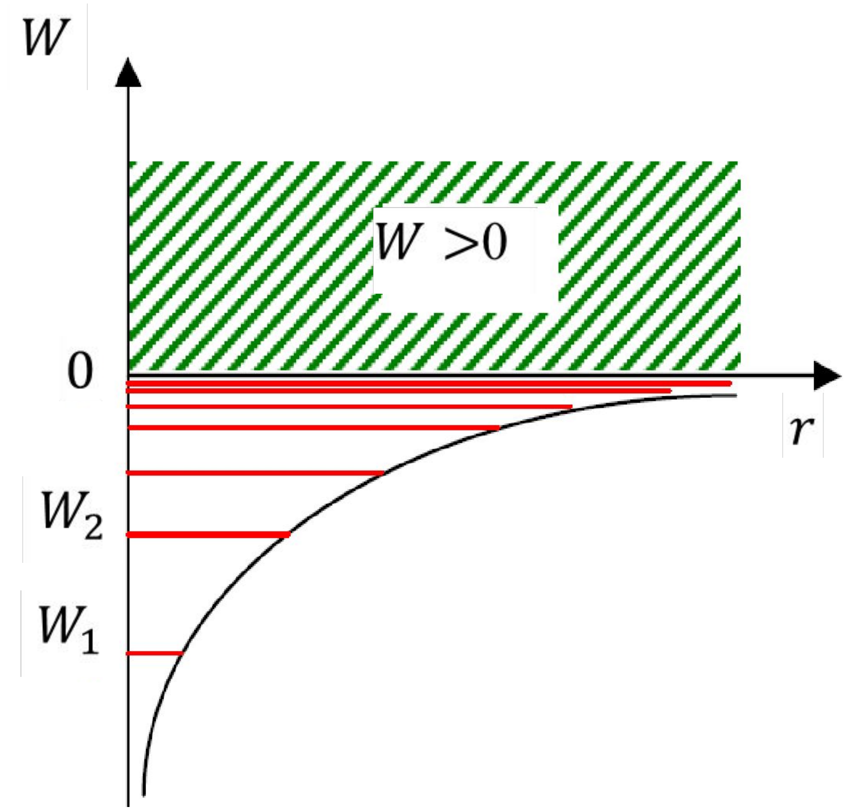
Переход электрона в свободное состояние сопровождается распадом атома – *ионизация*.

(12) без к/л гипотез приводит к выводу о существовании стационарных состояний атомов.

Квантовые числа и их физический смысл

Электрон в атоме имеет три степени свободы – *квантовые (собственные) числа* $\boldsymbol{n}, \boldsymbol{l}$ и $\boldsymbol{m}$.

$\boldsymbol{n} = 1,2,3,\cdots$ **– *главное* квантовое число. Определяет дискретные значения *энергии электрона* $(W_1, W_2, \cdots, W_n.)$**



$\boldsymbol{n} = 1,2,3,\cdots$ – ***главное*** **квантовое число. Определяет дискретные значения *энергии электрона*** $(W_1, W_2, \cdots, W_n.)$

$\boldsymbol{l} = 0,1,2,\cdots,n-1$ – ***азимутальное*** **(*орбитальное*) квантовое число. Характеризует *конфигурацию орбитали* и определяет дискретные значения *момента импульса электрона***

$$L_e = \hbar\sqrt{l(l+1)}. \qquad (14)$$

При заданном n число различных значений $l = n$.

	0	1	2	3
Тип электрона	***s*-электрон**	***p*-электрон**	***d*-электрон**	***f*-электрон**
	0			

$$L_e = \hbar\sqrt{l(l+1)}. \qquad (14)$$

При заданном n число различных значений $l = n$.

	0	1	2	3
Тип электрона	***s***-электрон	***p***-электрон	***d***-электрон	***f***-электрон
	0			

$\boldsymbol{m} = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$ – ***магнитное*** квантовое число. Характеризует ***пространственную ориентацию орбитали***, и определяет ***проекцию момента импульса электрона*** на направление *OZ* внешнего магнитного поля

$$L_{ez} = m\hbar. \qquad (15)$$

При заданном l число различных значений $m = 2l + 1$.

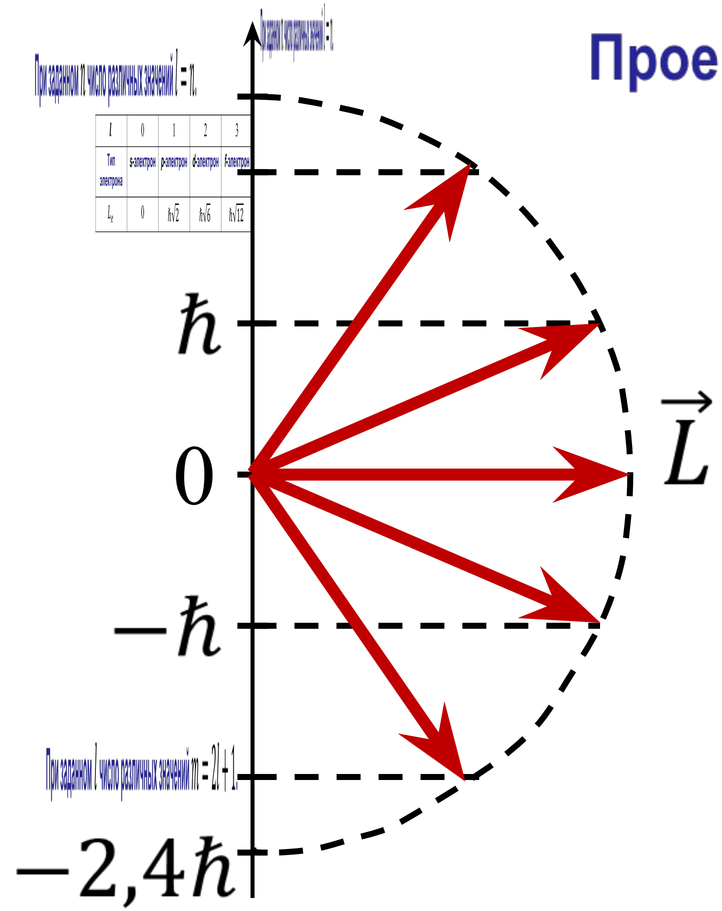
Пусть $l = 2$. Тогда

$$L = \hbar\sqrt{6} \approx 2{,}4\hbar.$$

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

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

Проекции $\vec{L}$:



l	0	1	2	3
Тип электрона	s-электрон	p-электрон	d-электрон	f-электрон
L_e	0	$\hbar\sqrt{2}$	$\hbar\sqrt{6}$	$\hbar\sqrt{12}$

Вектор $\vec{L}$ может быть ориентирован в пространстве только так, чтобы его проекция принимала только эти значения $(0, \pm\hbar, \pm 2\hbar)$.

Вырождение энергетического уровня

Энергия электрона зависит *только* от главного квантового числа n.

Каждому значению энергии W_n соответствует *несколько* состояний электрона, отличающихся квантовыми числами l и m.

Каждое конкретное состояние электрона характеризует своя ВФ ψ_{nlm}.

Такие состояния называются *вырожденными*, а число вырожденных состояний – *кратностью вырождения*.

Кратность вырождения энергетического уровня равна n^2.

Невырожденным является только одно *основное* (при $n = 1$) состояние, описываемое в. функцией ψ_{100}.

Состояния электрона, соответствующие первым трём энергетическим уровням

W_n	n	l	m	Ψ_{nlm}	Число состояний N	Состояние
W_1	1	0	0	Ψ_{100}	$1^2=1$	Основное
W_2	2	0 1	0 0, ±1	Ψ_{200} Ψ_{210}, Ψ_{211}, Ψ_{21-1}	$2^2=4$	Возбуждённое
W_3	3	0 1 2	0 0, ±1 0, ±1, ±2	Ψ_{300} Ψ_{310}, Ψ_{311}, Ψ_{31-1} Ψ_{320}, Ψ_{321}, Ψ_{32-1}, Ψ_{322}, Ψ_{32-2}	$3^2=9$	Возбуждённое

Терминология

При заданном n состояния электрона с различными орбитальными квантовыми числами l обозначают:

$$l = 0 \to s;$$

$$l = 1 \to p;$$

$$l = 2 \to d;$$

$$l = 3 \to f;$$

$l > 3 \to$ **далее по алфавиту** $g,\ h,\ \cdots.$

Пример: состояние $3p.$

$$n = 3,\ l = 1.$$

Вопрос №2

Правила отбора. Спектр атома водорода

Теория Бора не объясняет различную интенсивность спектральных линий.

В *квантовой механике* доказывается, что переход электрона с одного энергетического уровня на другой, сопровождающийся испусканием или поглощением фотона, возможен при условии, если:

1) Изменение орбитального квантового числа l

$$\boxed{\Delta l = \pm 1;}$$

2) изменение магнитного квантового числа m

$$\boxed{\Delta m = 0, \pm 1.}$$

Правила отбора

Вероятность переходов, не разрешенных правилом отбора, мала.

Спектр атома водорода

На каждом энергетическом уровне выделяем $s, p, d, f, g, \ldots$ – состояния.

Серия Бальмера – переходы:

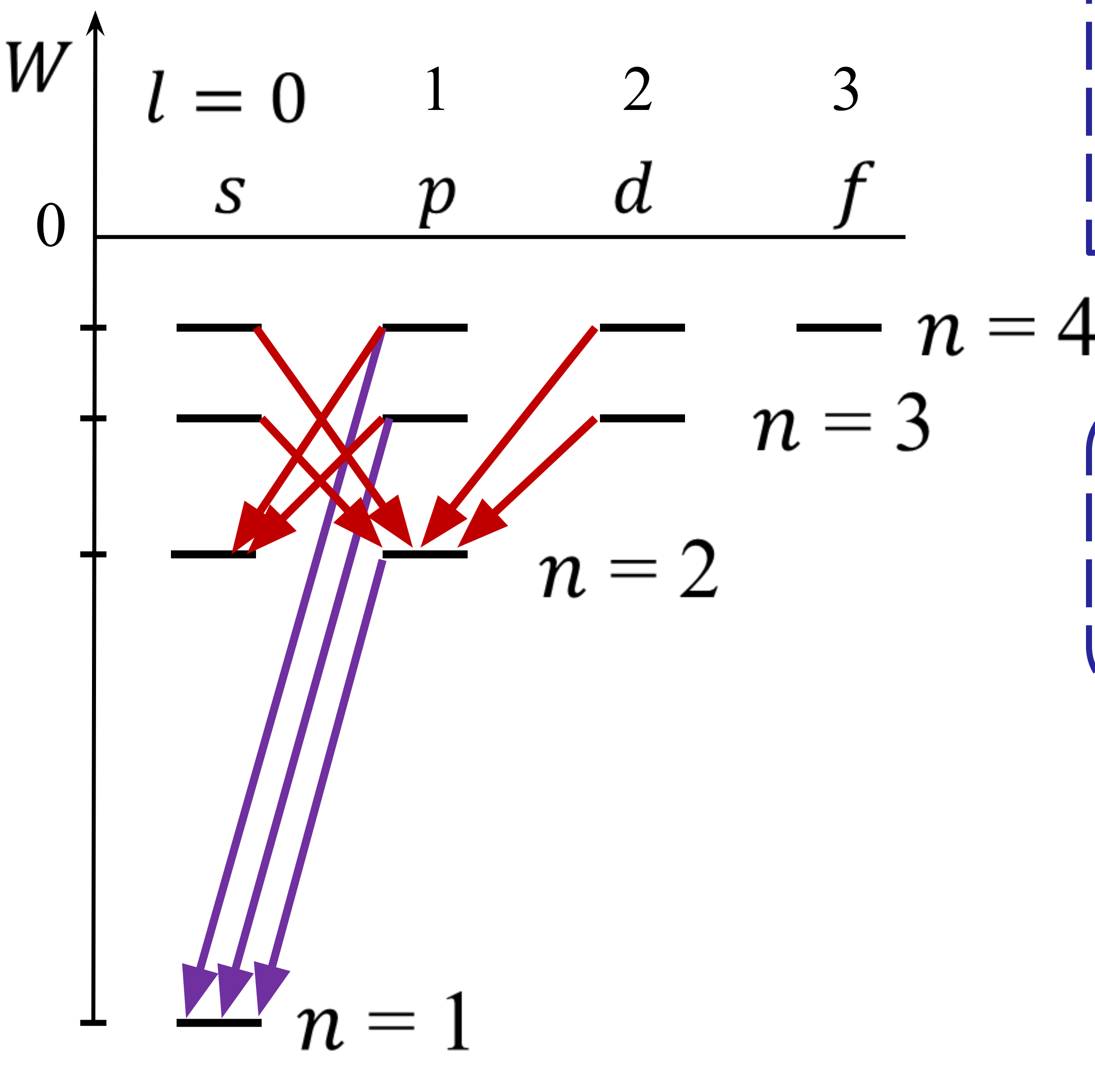
$$np \rightarrow 2s;$$
$$ns \rightarrow 2p;$$
$$nd \rightarrow 2p.$$

Серия Лаймана – возможные переходы: $np \rightarrow 1s.$

Другие переходы маловероятны.

Интенсивность спектральных линий различная. Почему?

Пример: переход $2p \to 1s$ более вероятен, чем переход $3p \to 1s$, значит, на него приходится большее число испускаемых фотонов и соответствующая ему спектральная линия ярче.

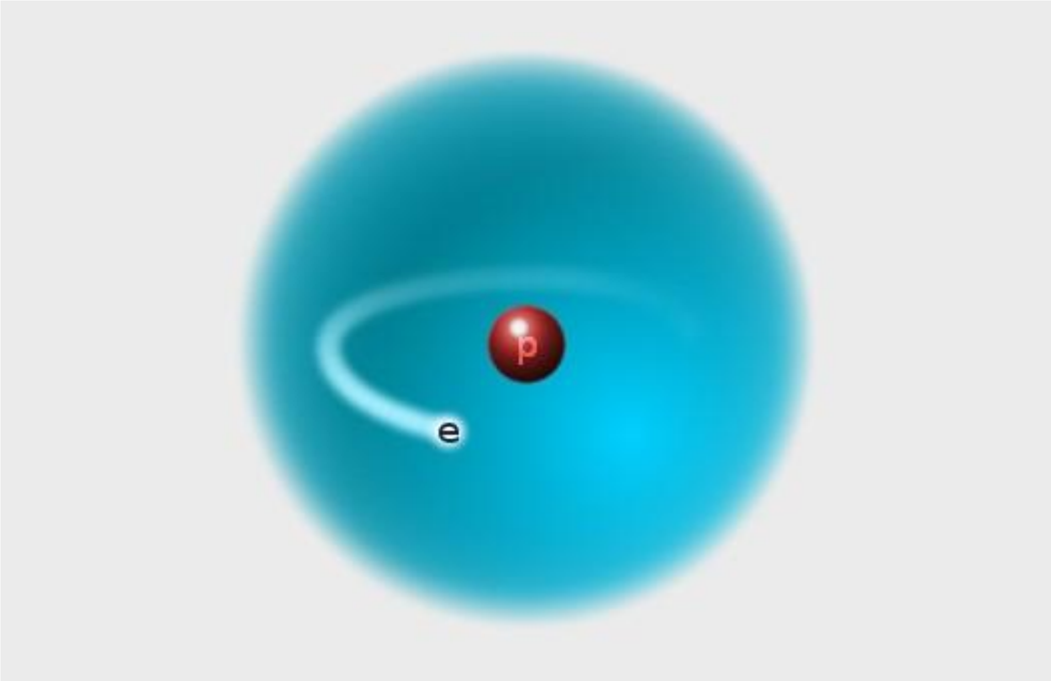


$$h\nu_{2p\to 1s} = W_2 - W_1,$$
$$h\nu_{3p\to 1s} = W_3 - W_1.$$

$$\nu_{3p\to 1s} > \nu_{2p\to 1s},$$
$$\lambda_{3p\to 1s} < \lambda_{2p\to 1s}.$$

Вопрос №3

1s состояние электрона в атоме водорода

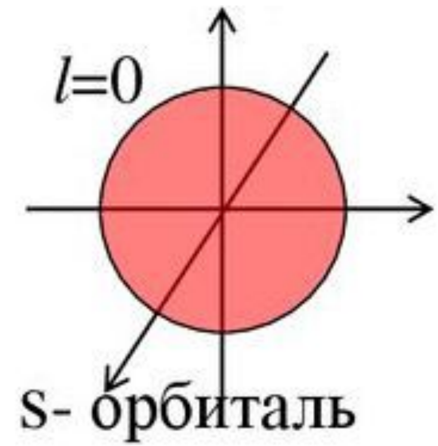


1s состоянию электрона в атоме водорода соответствуют квантовые числа: $n = 1, \quad l = 0, \quad m = 0.$

Замечание: Существование 1s – состояния электрона противоречит классическим представлениям.

Если $l = 0,$ то $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}=0,$ т.е. электрон д. покоиться.

При $l = 0$ ВФ сферически симметрична (не зависит от углов θ и φ).

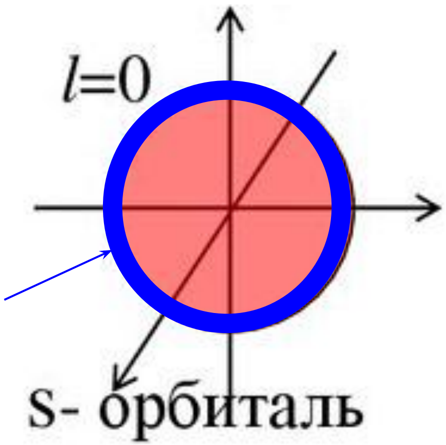


В теории д.у. решением стационарного уравнения Шредингера (12) для 1s состояния является ВФ

$$\psi_{100} = C \cdot e^{-\frac{r}{a}}$$

В теории д.у. решением стационарного уравнения Шредингера (12) для 1s состояния является ВФ

$$\psi_{100} = \boxed{C \cdot e^{-\frac{r}{a}}}$$



$$a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2 m} = 52{,}8 \text{ пм}$$

– радиус первой боровской орбиты в атоме водорода.

$$C = ?$$

C **найдём из условия нормировки**

$$\int\limits_{(V)} |\psi|^2 \, \mathrm{d}V = 1.$$

$$\mathrm{d}V = \mathrm{d}\left(\frac{4}{3} r^3\right) = \boxed{4 r^2 \mathrm{d} r}$$

C **находим из условия нормировки** $\int\limits_{(V)} |\psi|^2 \, dV = 1.$

$$dV = 4\pi r^2 \, dr$$

$$4\pi C^2 \int\limits_0^\infty e^{-2r/a} r^2 \, dr = 1.$$

Выполним замену переменной:

$$\frac{2r}{a} = x, \quad \Rightarrow \quad r = \frac{ax}{2}, \quad dr = \frac{a}{2} dx.$$

$$4\pi C^2\int\limits_0^\infty e^{-2r/a} r^2\,\mathrm{d}r = 1.$$

Выполним замену переменной:

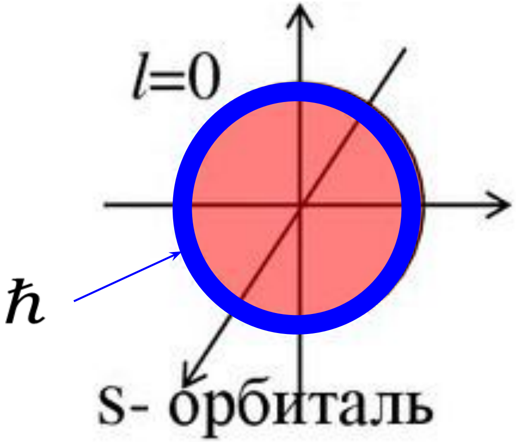
$$\frac{2r}{a} = x, \quad \Rightarrow \quad r = \frac{ax}{2}, \quad \mathrm{d}r = \frac{a}{2}\mathrm{d}x.$$

$$\frac{\pi a^3 C^2}{2}\int\limits_0^\infty e^{-x} x^2\,\mathrm{d}x = 1, \quad \Rightarrow \quad C = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}.$$

$$= -e^{-x}(x^2 + 2x + 2)\Big|_0^\infty = 2$$

Т. обр. ВФ:

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a}} \qquad (16)$$



Пространственная плотность распределения положения электрона:

$$w_{100} = \boxed{\frac{1}{\pi a^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a}}}$$

Анализ решения

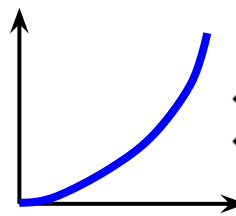
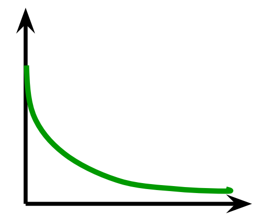
Вероятность нахождения электрона в сферическом слое $[r,\ r + \mathrm{d}r]$ объемом $\mathrm{d}V = 4\pi r^2\,\mathrm{d}r$:

$$\mathrm{d}P(r) = w_{1,0,0}(r) \cdot 4\pi r^2 \mathrm{d}r = \frac{4}{a^3} r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a}} \mathrm{d}r;$$

Анализ решения

Вероятность нахождения электрона в сферическом слое $[r,\ r+\mathrm{d}r]$ объемом $\mathrm{d}V = 4\pi r^2\,\mathrm{d}r$:

$$dP(r) = w_{1,0,0}(r)\cdot 4\pi r^2 \mathrm{d}r = \frac{4}{a^3}\boxed{r^2\cdot e^{-\frac{2r}{a}}}\mathrm{d}r;$$

Вероятность определяется функцией $f(r) =$  $\times$ 

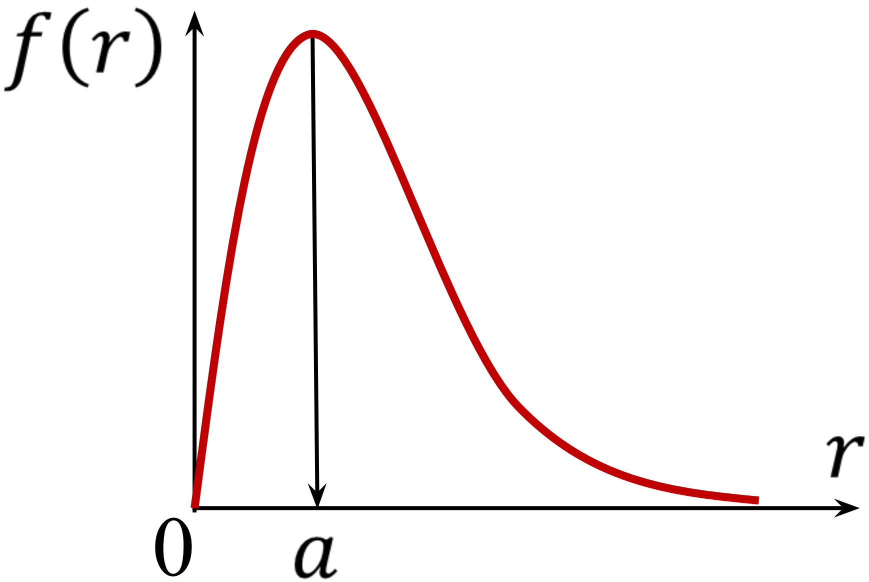
Максимум $f(r)$ **при** $\dfrac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} = 0.$

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} = 2r\cdot e^{-\frac{2r}{a}} + r^2\cdot e^{-\frac{2r}{a}}\cdot\left(-\frac{2}{a}\right) = 2r\cdot e^{-\frac{2r}{a}}\boxed{\left(1-\frac{r}{a}\right)}.$$

$$\boxed{=0}$$

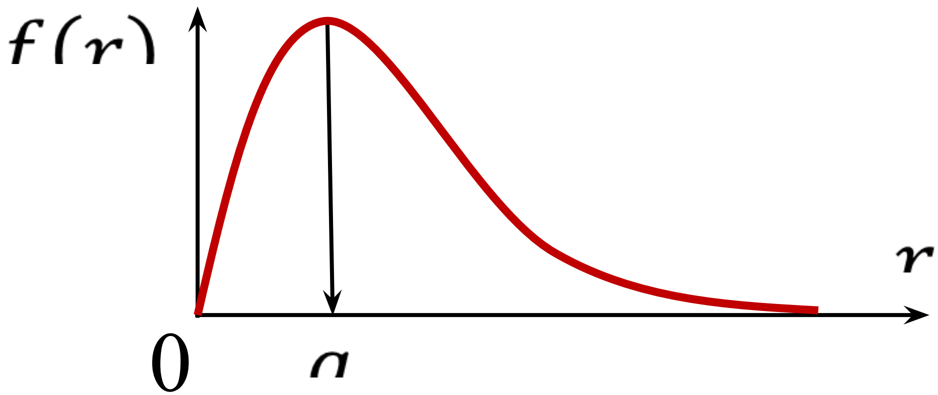
Максимум $f(r)$ при $\dfrac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} = 0.$

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} = 2r \cdot e^{-\frac{2r}{a}} + r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a}} \cdot \left(-\frac{2}{a}\right) = 2r \cdot e^{-\frac{2r}{a}} \underbrace{\left(1 - \frac{r}{a}\right)}_{=0}.$$



$\Rightarrow$ $r = a.$

С наибольшей вероятностью электрон можно обнаружить на расстоянии боровского радиуса $r = a.$



$\Rightarrow$ $r = a.$

С наибольшей вероятностью электрон можно обнаружить на расстоянии боровского радиуса $r = a.$

Следствия из анализа решения:

1) Электрон в атоме представляет собой облако с неравномерной плотностью распределения заряда в интервале $0 < \mathrm{r} < \infty$;

2) Максимальная плотность облака при $r = a$;

3) Определенной орбиты электрона (как траектории точки) в атоме нет.

Заключение

Аналогичным образом можно получить ВФ и для других s– состояний: ψ_{200}, ψ_{300} и т. д.

Во всех s– состояниях плотность электронного облака зависит только от r, а максимумы плотности облака будут расположены на других расстояниях.

Для состояний с $n = 2, 3, \ldots$ и $l \neq 0$ появляется зависимость плотности электронного облака от θ и φ.

Эти состояния сферически несимметричны.

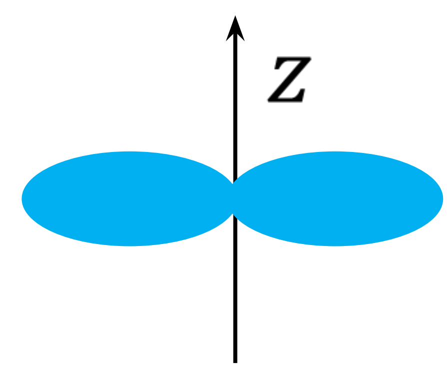
Во всех s– состояниях плотность электронного облака зависит только от r, а максимумы плотности электронного облака будут на других расстояниях.

Для состояний с $n = 2,3, \ldots$ и $l \neq 0$ появляется зависимость плотности электронного облака от θ и φ.

Эти состояния сферически несимметричны.

$$l = 1$$
$$m = 0$$

$$l = 1$$
$$m = \pm 1$$



Задание на самоподготовку

1. Повторить тему лекции с использованием конспекта и рекомендованной литературы.
2. Ответить на контрольные вопросы в электронном учебнике по теме лекции.
3. Решить задачи в электронном учебнике по теме лекции.

Лекция окончена!