

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:

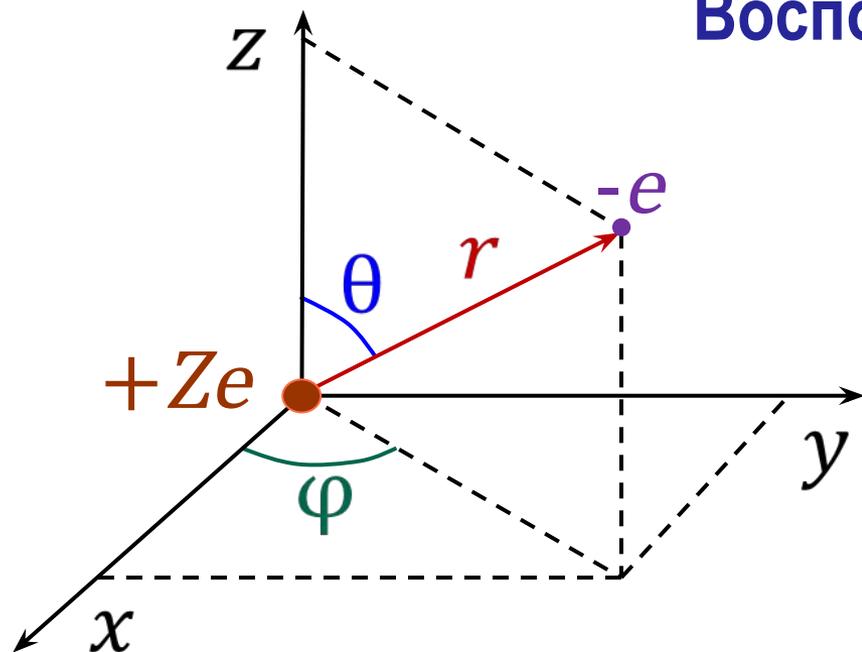
Комплект мультимедийных средств обучения.
База данных анимаций физических процессов.

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:

$$U(r, \theta, \varphi) = U(r) = \frac{(-e) \cdot Ze}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

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.

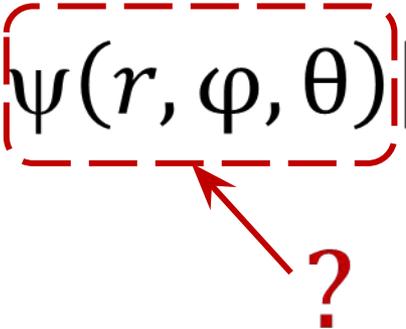
Заряд электрона непрерывно распределен в «электронном облаке» с плотностью

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

Квантово-механическая модель атома

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

Заряд электрона непрерывно распределен в «электронном облаке» с плотностью

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


Найти ВФ позволяет стационарное уравнение Шредингера

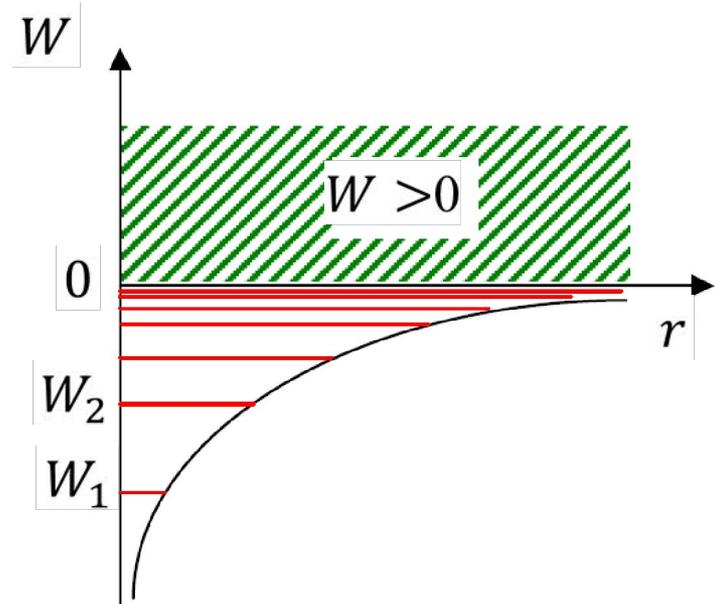
$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0. \quad (12)$$

Найти ВФ позволяет стационарное уравнение Шредингера

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0. \quad (12)$$

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

$$W_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0 \hbar^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (13)$$



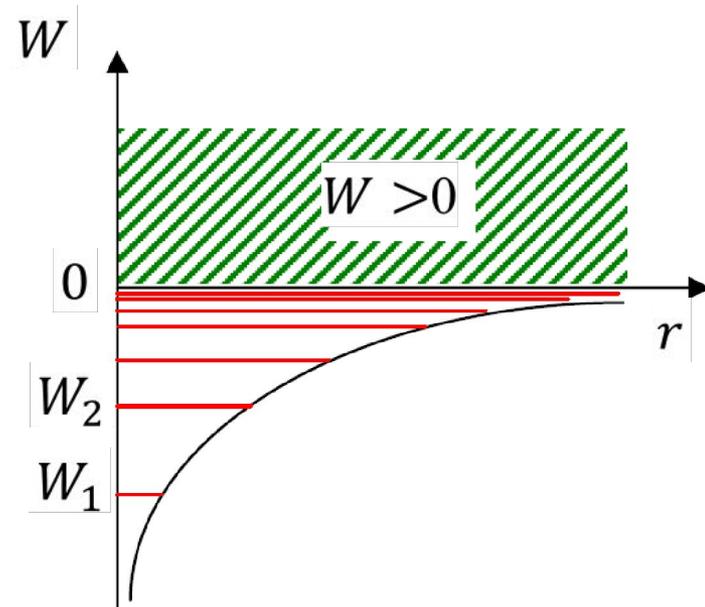
Возможные значения энергии электрона

W_1 – **основное состояние атома;**

W_2, W_3, \dots – **возбужденные состояния атома;**

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

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



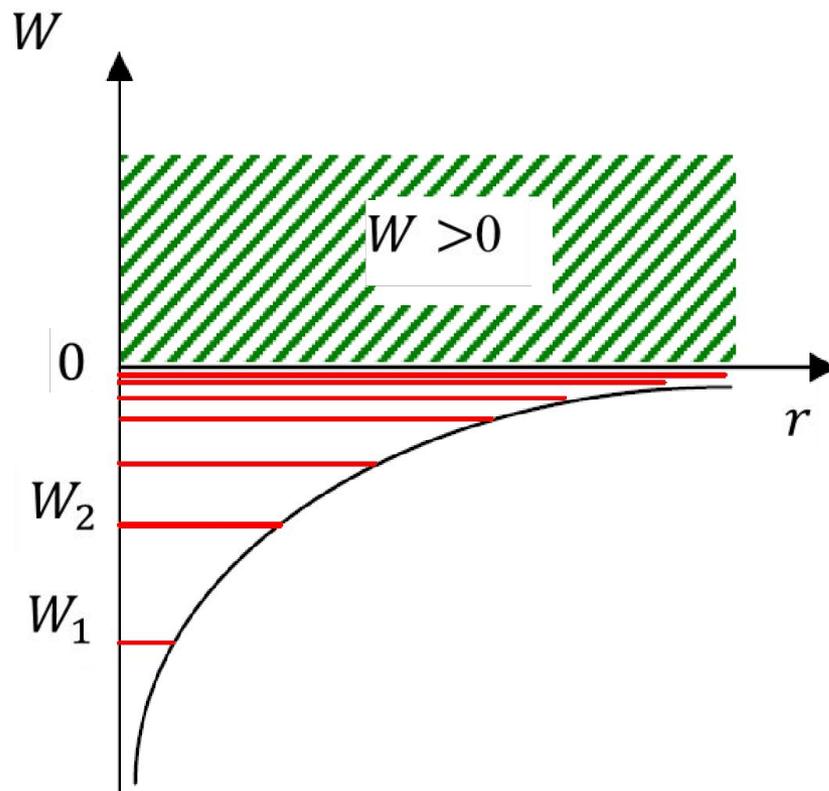
Переход электрона в свободное состояние сопровождается распадом атома – **ионизация.**

(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 n , l и m .**

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

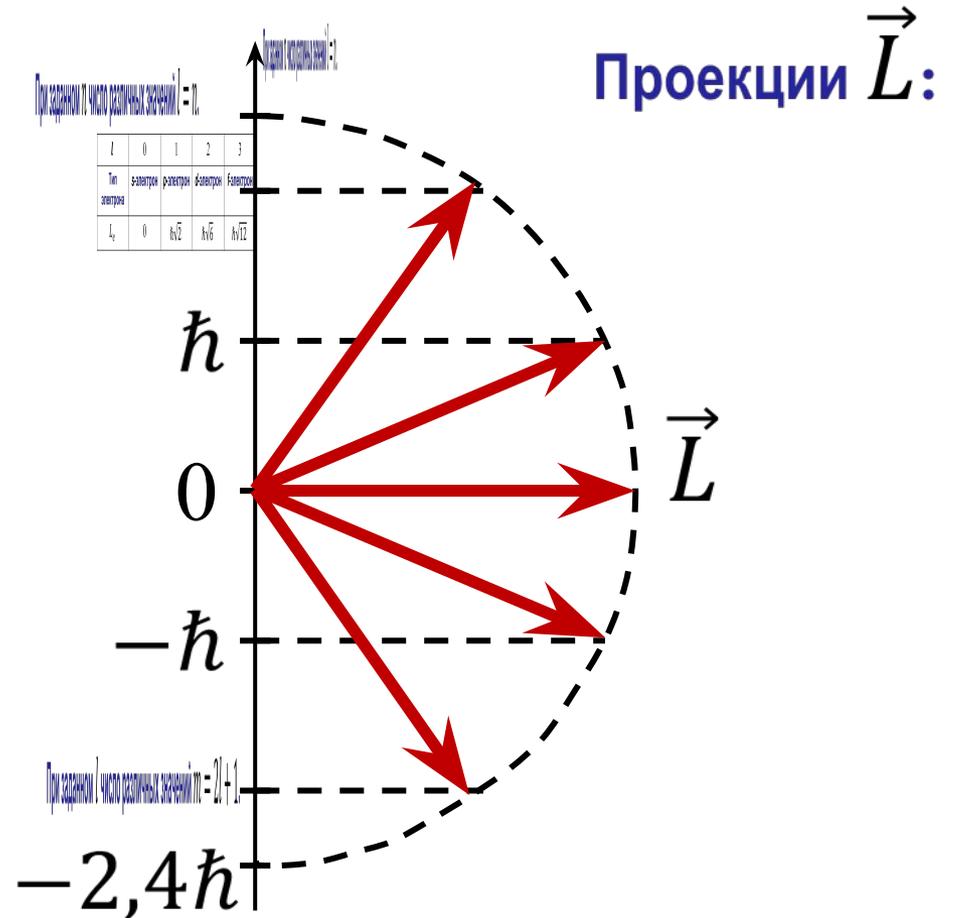
При заданном l число различных значений $m = 2l + 1$.

Пусть $l = 2$. Тогда

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

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

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



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 $0, \pm 1$	Ψ_{200} $\Psi_{210}, \Psi_{211}, \Psi_{21-1}$	$2^2=4$	Возбуждённое
W_3	3	0 1 2	0 $0, \pm 1$ $0, \pm 1, \pm 2$	Ψ_{300} $\Psi_{310}, \Psi_{311}, \Psi_{31-1}$ $\Psi_{320}, \Psi_{321}, \Psi_{32-1}$ Ψ_{322}, Ψ_{32-2}	$3^2=9$	Возбуждённое

Терминология

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

$$l = 0 \rightarrow s;$$

$$l = 1 \rightarrow p;$$

$$l = 2 \rightarrow d;$$

$$l = 3 \rightarrow f;$$

$$l > 3 \rightarrow \text{далее по алфавиту } g, h, \dots$$

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

1) Изменение орбитального квантового числа l

$$\Delta l = \pm 1;$$

2) изменение магнитного квантового числа m

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

Правила отбора

Вероятность переходов, не разрешенных правилом отбора, мала.

Спектр атома водорода

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



Серия Бальмера –
переходы:

$$np \rightarrow 2s;$$

$$ns \rightarrow 2p;$$

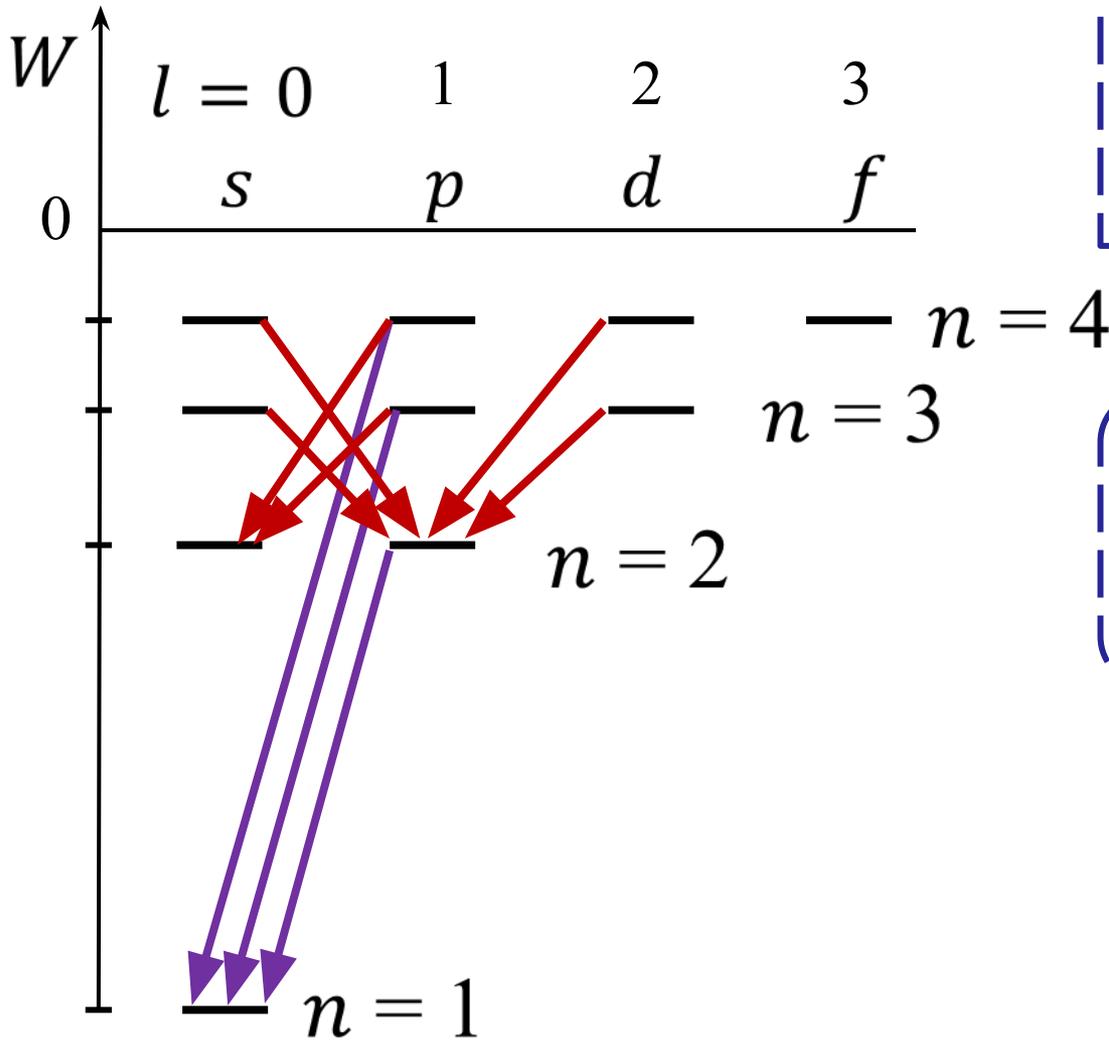
$$nd \rightarrow 2p.$$

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

Другие переходы маловероятны.

Интенсивность спектральных линий различная. Почему?

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



$$h\nu_{2p \rightarrow 1s} = W_2 - W_1,$$

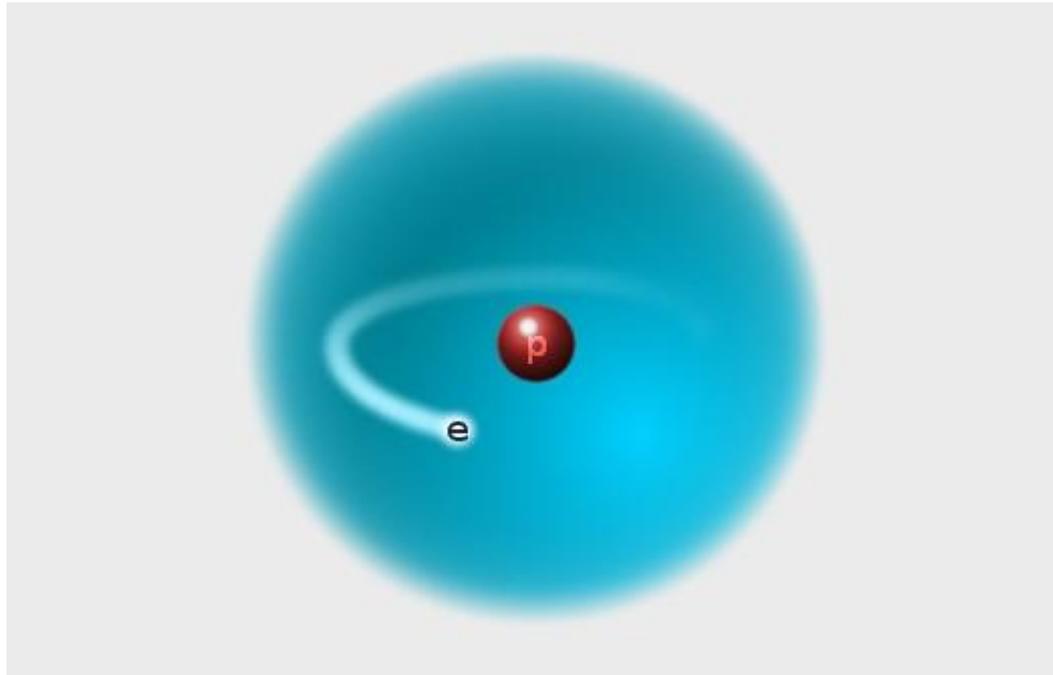
$$h\nu_{3p \rightarrow 1s} = W_3 - W_1.$$

$$\nu_{3p \rightarrow 1s} > \nu_{2p \rightarrow 1s},$$

$$\lambda_{3p \rightarrow 1s} < \lambda_{2p \rightarrow 1s}.$$

Вопрос №3

**1s состояние электрона в атоме
водорода**



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

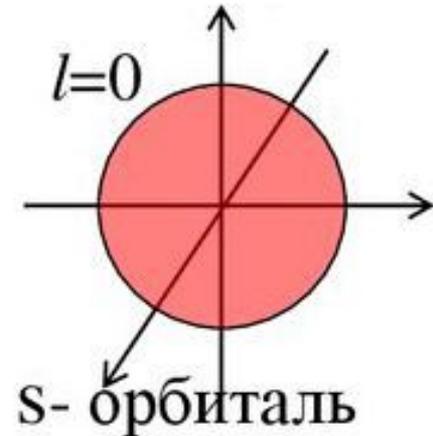
Замечание: Существование 1s – состояния электрона противоречит классическим представлениям.

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

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

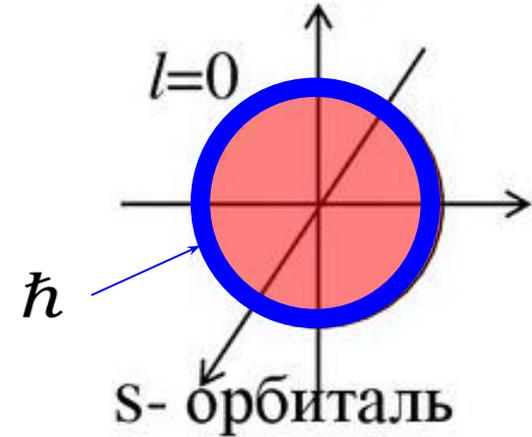
$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m} = 52,8 \text{ пм}$$

– радиус первой боровской орбиты в атоме водорода.

С найдём из условия нормировки

$$dV = d\left(\frac{4}{3} r^3\right) = 4\pi r^2 dr$$

$$\int_{(V)} |\psi|^2 dV = 1.$$



$$C = ?$$

С находим из условия нормировки $\int_{(V)} |\psi|^2 dV = 1$.

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

$$C^2 \int_0^{\infty} e^{-2r/a} r^2 dr = 1.$$

Выполним замену
переменной:

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

$$\cancel{\#} \quad C^2 \int_0^{\infty} e^{-2r/a} r^3 dr = 1.$$

Выполним замену
переменной:

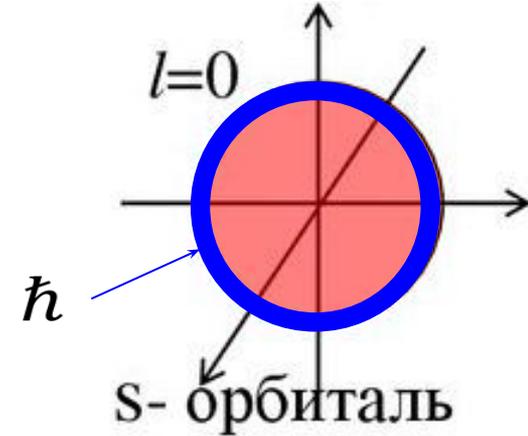
$$\frac{2r}{a} = x, \quad \rightarrow \quad r = \frac{ax}{2}, \quad dr = \frac{a}{2} dx.$$

$$\frac{\pi a^3 C^2}{2} \int_0^{\infty} e^{-x} x^2 dx = 1, \quad \rightarrow \quad C = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}.$$

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

Т. обр. ВФ:

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



Пространственная плотность распределения положения электрона:

$$w_{100} = \left[\frac{1}{\pi a^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a}} \right]$$

Анализ решения

Вероятность нахождения электрона в сферическом слое $[r, r + dr]$ объемом $dV = 4\pi r^2 dr$:

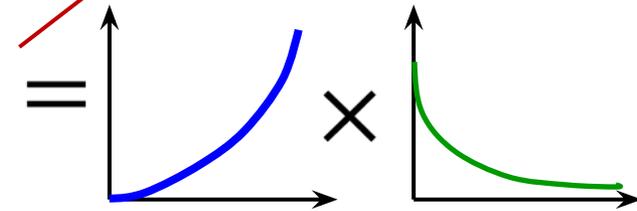
$$dP(r) = w_{1,0,0}(r) \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a^3} r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a}} dr;$$

Анализ решения

Вероятность нахождения электрона в сферическом слое $[r, r + dr]$ объемом $dV = 4\pi r^2 dr$:

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

Вероятность определяется функцией $f(r)$



Максимум $f(r)$ при $\frac{df}{dr} = 0$.

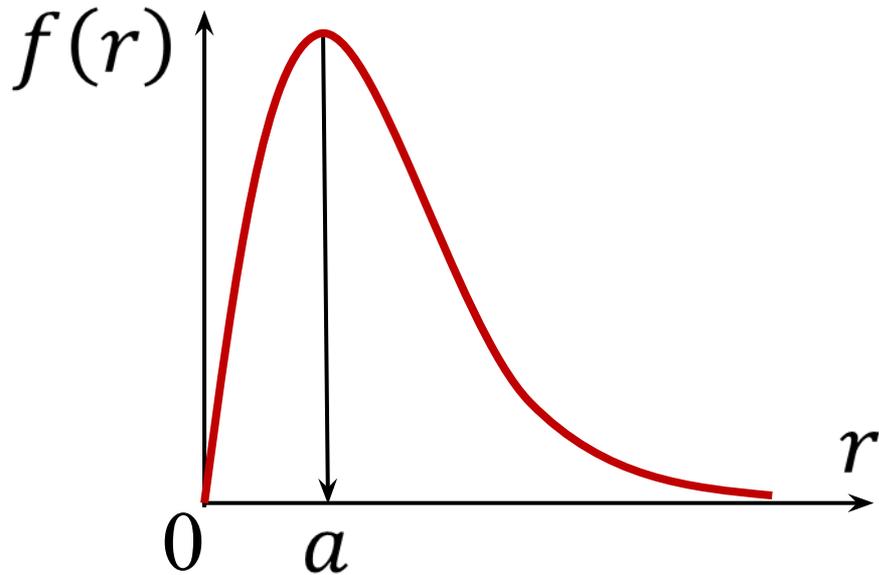
$$\frac{df}{dr} = 2r \cdot e^{-\frac{2r}{a}} + r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a}} \cdot \left(-\frac{2}{a}\right) = 2r \cdot e^{-\frac{2r}{a}} \left(1 - \frac{r}{a}\right).$$

$$= 0$$

Максимум $f(r)$ при $\frac{df}{dr} = 0$.

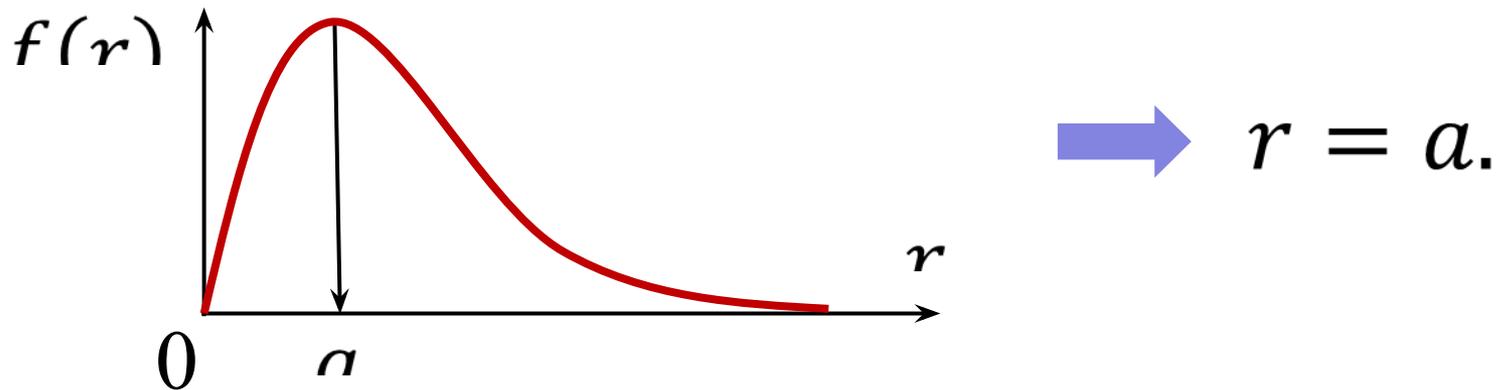
$$= 0$$

$$\frac{df}{dr} = 2r \cdot e^{-\frac{2r}{a}} + r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a}} \cdot \left(-\frac{2}{a}\right) = 2r \cdot e^{-\frac{2r}{a}} \left(1 - \frac{r}{a}\right).$$



➔ $r = a.$

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



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 $0 < r < \infty$;
- 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.

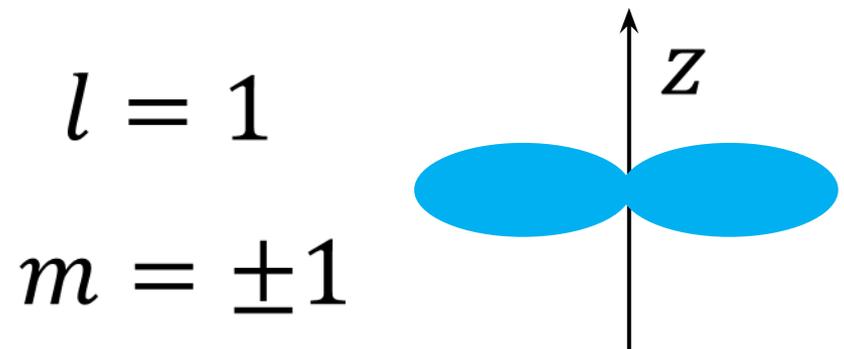
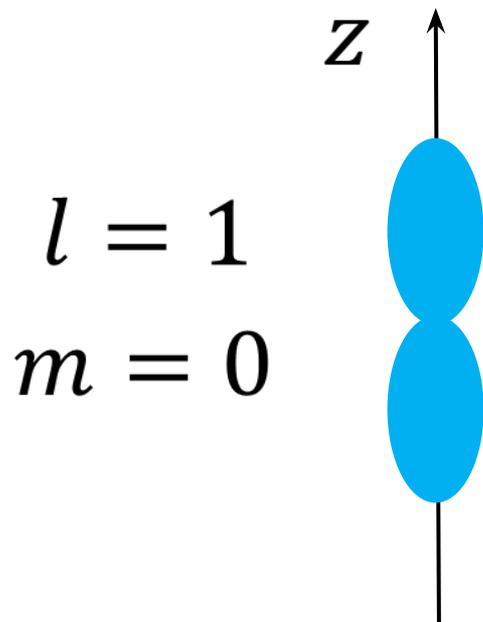
Для состояний с $n = 2, 3, \dots$ и $l \neq 0$ появляется зависимость плотности электронного облака от θ и φ .

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

Эти состояния сферически несимметричны.



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!