

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Кафедра фізики і хімії твердого тіла

В.В.Прокопів

КОНСПЕКТИ ЛЕКЦІЙ З АТОМНОЇ ФІЗИКИ

*Навчальний посібник для студентів спеціальності «Хімія»
заочної форми навчання*

Івано-Франківськ
2011

УДК 53.07
ББК 22.73
П 80

Рекомендовано до друку Вченою радою фізико-технічного факультету
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Рецензенти:

кандидат фізико-математичних наук, доцент **В.І. Кравець**

кандидат фізико-математичних наук, доцент **Г.Д. Матеїк**

Прокопів В.В.

П 80 Конспекти лекцій з фізики. Атомна фізика. Навчальний посібник
/ Володимир Васильович Прокопів. – Івано-Франківськ :
Прикарпатський національний університет імені Василя
Стефаника, 2011. – 36 с.

В навчальному посібнику викладені у формі конспектів основні питання що стосуються розвитку атомістичних уявлень, квантово-механічного опису квантових систем, будови атома водню і багатоелектронних атомів, будови і спектрів молекул.

Посібник призначений для студентів спеціальності «Хімія» заочної форми навчання. Також буде корисним для студентів нефізичних спеціальностей, що вивчають фізику.

УДК 53.07
ББК 22.73

© Прокопів В.В., 2011

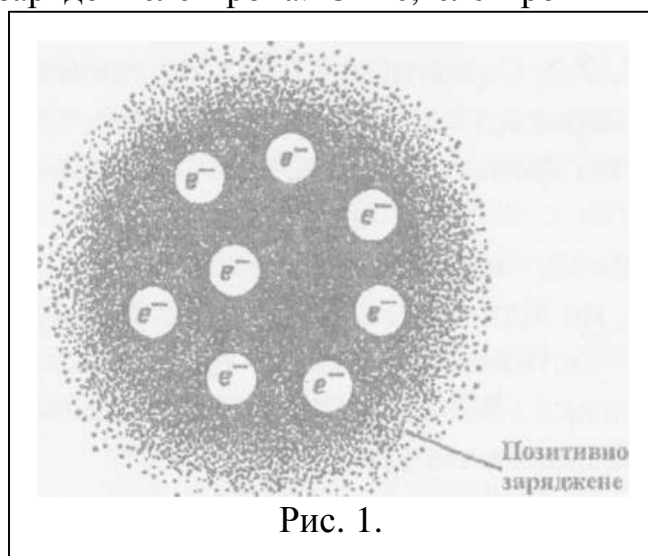
© Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника, 2011

Розвиток атомістичних уявлень

Історичний огляд вчення про атоми. Уявлення про дискретну будову речовини зародилися ще в глибокій давнині. Відповідно Демокриту (V ст. до н.е.) всі тіла складаються із атомів і міжатомних пустот. Різноманітність тіл визначається різноманітністю форм і розмірів атомів. Однак ці уявлення були лише геніальною догадкою і вони ще довго не отримували широкого розповсюдження.

Багато століть по тому із уявлень, що кожне тіло складається із атомів або молекул, які перебувають в безперервному русі, сформувалась молекулярно-кінетична теорія будови речовини, видатними творцями якої були Ломоносов, Дальтон, Больцман, Менделєєв. У працях Дальтона атомістична теорія набула кількісного характеру. Однак і Дальтон і його попередники-атомісти вважали, що атоми є найменшими і неподільними частинками, з яких складається Всесвіт. Таке метафізичне уявлення про атоми існувало до кінця XIX ст., знаменного рядом великих відкриттів у фізиці, зокрема: у 1895 р. Рентген відкрив X-промені; у 1896 р. А. Бекерель відкрив явище радіоактивності. Було встановлено, що окремі речовини випромінюють позитивно заряджені частинки, так звані α -частинки, які являють собою двічі йонізовані атоми гелію; негативно заряджені β -частинки – потік електронів і γ -проміння – електро-магнітні хвилі з дуже малою довжиною хвилі (від 0,0001 до 0,1 нм), меншою ніж у найбільш жорстких рентгенівських променів.

Поняття про елементарний електричний заряд. Відкриття електрона. 1897 р. вважається відкриттям електрона (Дж. Дж. Томсон). Елементарний електричний заряд – найменша порція заряду, яка може передаватися від однієї частинки до іншої. На основі експериментальних даних встановлено, що електричний заряд тіла складається з дискретних зарядів сталої величини. Ця величина позначається через $e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл і є зарядом електрона. Отже, електрони входять в склад атома, їх розміри є



значно менші за розміри ядра. А також електрони є носіями найменшого негативного заряду.

Всі ці і ряд інших відкриттів свідчили, що атом не є неподільним, а є складною системою.

Модель атома Томсона. Першу спробу побудувати теорію атома в межах класичної фізики зробив англійський фізик Дж. Дж. Томсон. У 1903 р. він запропонував модель атома,

згідно якої атом є рівномірно заповнена позитивним зарядом сфера, всередині якої містяться електрони (рис.1). Однак ця модель не спиралася на будь-які експериментальні дані і носила штучний характер.

Ядерна модель атома. У 1911 р. Резерфорд запропонував ядерну (планетарну) модель атома. Відповідно до цієї моделі атом являє собою систему зарядів, в центрі якої розміщене важке позитивно заряджене ядро, в якому зосереджена практично вся маса атома, а навколо ядра по певних орбітах рухаються електрони, загальне число яких дорівнює порядковому номеру елемента

Досліди Резерфорда. У своїх дослідах Резерфорд використав дуже швидкі α -частинки, які випромінює радіоактивний препарат RaC. Кожна така α -частинка при попаданні на люмінесцентний екран спричиняла спалах. Ці так звані сцинтиляції спостерігали у мікроскоп. Вузкий пучок α -частинок при проходженні через фольгу розсіювався, α -частинки відхилялися під різними кутами до початкового напрямку. Спостереження в мікроскоп зводилися до визначення кількості сцинтиляцій за певний проміжок часу в різних місцях на екрані E та в різних положеннях при повертанні циліндра.

При проходженні через фольгу переважна більшість α -частинок зазнає дуже незначних відхилень, але є чимала кількість й таких частинок, які зазнають дуже великих відхилень. В середньому одна частинка з 8000 зазнавала відхилення на кут, більший за 150° , тобто заверталася назад. Таке значне розсіювання α -частинок могло статися тільки внаслідок дії позитивного заряду атома. Електрони, маса яких приблизно у 8000 разів менша від α -частинки, не могли помітно впливати на її рух. Проходження

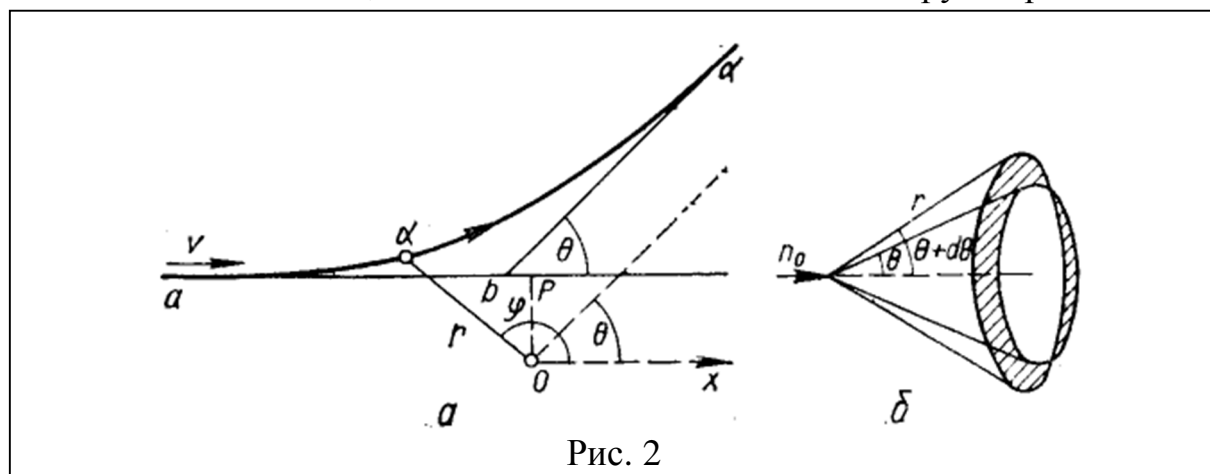


Рис. 2

переважної більшості α -частинок через фольгу з незначним розсіюванням їх свідчило про значні відстані між позитивними зарядами атомів фольги. Дуже великі відхилення α -частинок свідчили про те, що розміри позитивного заряду атома повинні бути значно меншими від розмірів атомів, бо згідно з законом Кулона тільки на таких відстанях між зарядами могла виникнути сила відштовхування, достатня для відхилення α -

частинки на значний кут.

Формула Резерфорда. У розрахунках траєкторій розсіяних α -частинок Резерфорд виходив з припущення, що це розсіяння зумовлюється кулонівською силою відштовхування α -частинки позитивним зарядом атома. Для проведення цих розрахунків припустимо, що α -частинка ще на значній віддалі від атома має швидкість v і переміщується вздовж прямої ab (рис. 2, а); центр атома фольги міститься в точці O на відстані r від прямої ab .

Кількість розсіяних α -частинок dn' , яка падатиме на одиницю площі заштрихованої смужки (рис. 2, б) – екрана:

$$dn' = \frac{n_0 N}{r^2} \left(\frac{eq}{mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}}. \quad (1)$$

Цей вираз називають формулою Резерфорда. Для різних кутів розсіяння сталим є добуток

$$dn' \sin^4 \frac{\Theta}{2} = const. \quad (2)$$

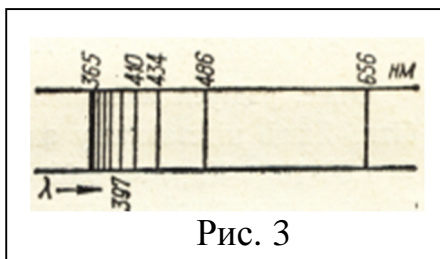
Досліди підтвердили правильність формули (1), а разом і те, що взаємодія між α -частинкою і позитивним зарядом атома відбувається за законом Кулона.

Розвиток квантових уявлень

Спектральні закони для атома водню. Як показує дослід, спектр атома водню - лінійчастий спектр з деякою правильною послідовністю спектральних ліній – лінії спектра згущуються з наближенням до деякої граничної довжини хвилі, що дорівнює 365 нм (рис. 3). Ще в 1885 р. швейцарський фізик Бальмер встановив, що частоти видимих ліній водню виражаються простою формулою, а саме:

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (3)$$

де $R = 3,28787 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ – стала Бальмера-Рідберга; $k = 3, 4, 5, \dots$.



Сукупність цих ліній у видимій частині спектра водню дістала назву серії Бальмера.

Пізніше в спектрі водню було виявлено ряд інших серій, подібних до серії Бальмера, зокрема в ультрафіолетовій частині спектра було виявлено серію Лаймана з частотами

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (4)$$

де $k = 2, 3, 4, \dots$; в інфрачервоній частині спектра – серію Пашена з

частотами

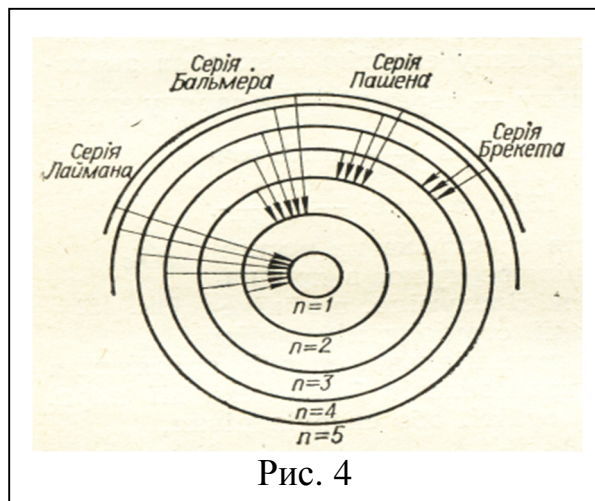


Рис. 4

$$\nu = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (5)$$

де $k = 4, 5, 6, \dots$

Весь спектр водню можна виразити загальною формулою

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (6)$$

де n і k – цілі числа.

Переходи електронів в атомі, що породжують спектральні серії, показано на рис. 4.

Труднощі моделі атома

Резерфорда. Модель атома Резерфорда пояснювала розсіяння α -частинок при проходженні металевої фольги, проте з погляду законів класичної фізики вона була неспроможна пояснити закономірності в лінійчастих спектрах атомів і навіть самого факту випромінювання атомом монохроматичного світла; не могла пояснити характерної стійкості атома.

За законами класичної електродинаміки обертання електрона навколо ядра, завдяки доцентровому прискоренню, має супроводжуватися випромінюваннями електромагнітних хвиль. Частота цих хвиль при рівномірному обертанні електрона по колу повинна дорівнювати частоті обертання, а при складніших періодичних рухах електрона його випромінювання повинно являти собою суму монохроматичних компонент. Але в результаті випромінювання енергія електрона має поступово зменшуватись, а тому й має зменшуватись відстань електрона до ядра. Таким чином, випромінювання електрона давало б суцільний спектр, а електрон дуже швидко впав би на ядро. Обидва ці наслідки класичної теорії не відповідають дійсності.

Постулати Бора. Датський фізик Н. Бор зробив сміливі припущення про те, що в мікроструктурі атома закони класичної електродинаміки не справджуються і що для з'ясування внутрішнього механізму атома треба керуватися ідеєю квантової теорії випромінювання Планка. У пошуках загальної квантової теорії, яка відображала б внутрішній механізм ядерної моделі атома і пояснювала б спектральні закономірності випромінювання Бор сформулював таких два постулати:

1. Атоми можуть тривалий час перебувати тільки у певних стаціонарних станах, енергія таких станів є дискретною, крім того перебуваючи в таких станах електрони можуть рухатися в атомі тільки по цілком певних орбітах, перебуваючи на яких вони не випромінюють і не поглинають енергії, хоч їхні рухи при цьому прискорені.

Ці орбіти відповідають стаціонарним станам електронів в атомі і їх

знаходять за формулою:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}, \quad (7)$$

де mvr – момент імпульсу електрона на орбіті, n – номер відповідної орбіти, h – стала Планка. Для зручності запису іноді вводять позначення $\frac{h}{2\pi} = \mathbf{h}$. Формулу (7) називають правилом квантування орбіт.

2. При переході з одного стаціонарного стану в другий атоми випромінюють або поглинають електромагнітні хвилі тільки цілком певної частоти; частоту їх визначають за умовою.

$$E_n - E_k = hn, \quad (8)$$

де E_n і E_k – енергія атома в першому і другому стаціонарних станах. Другий постулат Бора називають умовою частот, оскільки він визначає частоту можливого випромінювання або поглинання атома.

Досліди Франка і Герца. Найбільш переконливе підтвердження існування дискретних енергетичних рівнів атома давали досліди Франка і Герца (1913 р.). Ідея досліду полягає у вимірюванні кількості енергії, яка передається атому під час його співударів з електронами. В їхніх дослідах, схему яких зображено на рис. 5, а, вивчалася взаємодія електронів різної енергії з атомами пари ртуті. Джерелом електронів був підігрівний катод K , енергія цих електронів змінювалася за допомогою прискорюючої електричної напруги U , прикладеної між катодом K , і сіткою C ; її можна визначити з рівності

$$\frac{mJ^2}{2} = eU \quad (9)$$

Між сіткою C і анодом A прикладалася гальмуюча напруга приблизно 0,5 В. Взаємодія електронів з атомами може мати характер

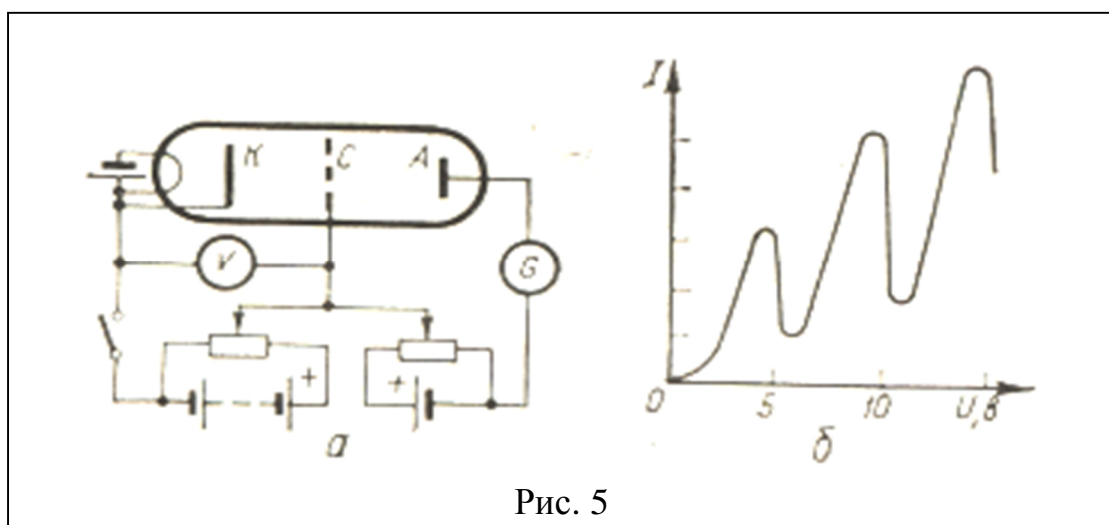


Рис. 5

пружних і непружних зіткнень.

Зокрема, коли в досліді енергія електронів поступово збільшувалася, то на початку їхні зіткнення з атомами пари ртуті мали пружний характер

– енергія електронів при русі до сітки поступово зростала. Завдяки цьому вони проходили сітку, долали гальмуючу напругу, і, попадаючи на анод, створювали через гальванометр струм. Так, із збільшенням прискорюючої напруги між катодом K і сіткою C струм через гальванометр збільшувався. Струм I зростає пропорційно напрузі U . Коли ж енергія електронів досягала 4,9 еВ, зіткнення їх з атомами пари ртуті набирали характеру непружного удару. Внутрішня енергія атома збільшується стрибком, а електрон після зіткнення втрачає всю свою кінетичну енергію. З одного боку, це виявлялося за випромінюванням атомів пари ртуті, з другого – раптовим падінням струму через гальванометр (рис. 5, б).

Таким чином, було доведено, що атом або зовсім не поглинає енергію, а якщо поглинає її, то тільки в кількостях, що дорівнюють різниці енергії в двох стаціонарних станах. Цим були підтверджені постулати Бора про існування стаціонарних енергетичних станів атомів і характер його випромінювання, які стали основою теорії будови атома Резерфорда–Бора.

Теорія Бора для атома водню. Будова атома водню найпростіша. Він складається з позитивно зарядженого ядра та одного електрона, що обертається навколо ядра.

Радіуси можливих орбіт пропорційні квадрату номера орбіти

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2} \quad (10)$$

Якщо підставити у вираз (10) $n = 1$, $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с, то можна виконати обчислення для першої орбіти електрона і дістати такі результати: $r_1 = 0,5 \cdot 10^{-10}$ м. Розміри інших орбіт в атомі водню і в подібних йому іонах інших хімічних елементів можна визначити через r_1 :

$$r = n^2 \frac{r_1}{Z}, \quad (11)$$

де Z – порядковий номер елемента; нерідко в атомній фізиці значення r_1 беруть за одиницю довжини.

Енергія електрона на будь-якій орбіті складається з суми кінетичної і потенціальної енергій. Кінетичну енергію електрона знаходять за

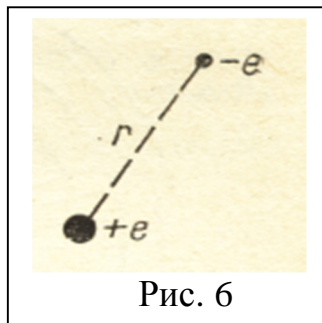


Рис. 6

формулою $\frac{mv^2}{2}$, а потенціальну – через $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

(рис. 6)

Знак мінус ставимо тому, що енергія електрона на нескінченності вважається такою, що дорівнює нулю, а при наближенні до ядра вона зменшується. Повна енергія електрона на k -й орбіті рівна:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (12)$$

Підставивши замість r і v їхні значення

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2}; \quad v = \frac{e^2}{2\epsilon_0 n h}. \quad (13)$$

для k -ї орбіти, дістанемо:

$$E_k = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 k^2 h^2} \quad (14)$$

Отже, повна енергія електрона на стаціонарній орбіті обернено пропорційна квадрату номера орбіти. Якщо ми підставимо відповідні значення і врахуємо, що $n = 1$, то отримаємо, що $E_k = -13,6$ еВ. Енергії орбіт з $n > 1$ відповідно рівні $E_k = -13,6$ еВ/ n^2 .

Енергія іонізації або енергія зв'язку – енергія, яку потрібно затратити, щоб вирвати електрон із атома. Енергія іонізації атома водню дорівнює $E_i = 13,6$ еВ. Вона відповідає вириванню електрона з найнищого рівня $E_i = -13,6$ еВ при переході в стан з $E=0$, коли електрон вільний.

Частота електромагнітної хвилі, що випромінюється електроном при переході з k -ї на n -ту орбіту

$$\nu = \frac{m e^2}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (15)$$

де $k = (n + 1), (n + 2), (n + 3), \dots$.

Формула (15) не тільки за структурою аналогічна узагальненій формулі Бальмера (6), в ній числове значення виразу

$$R = \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \quad (16)$$

дуже близьке до емпіричного значення сталої Бальмера-Рідберга.

Повного збігу теоретичного значення сталої з емпіричним було досягнуто з урахуванням того, що в атомі електрон обертається не навколо центра ядра, а електрон і ядро обертаються відносно їхнього спільного центра мас. Тому у формулі (16) замість m треба брати зведену масу системи електрон – ядро:

$$\mu = \frac{mM}{m + M} = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}} \quad (17)$$

де m – маса електрона, M – маса ядра.

Воднеподібні атоми. Н. Бор аналогічно визначив частоти випромінювання воднеподібних атомів, тобто таких, в яких навколо ядра обертається лише один електрон (ними можуть бути іони He^+ , Li^{2+} тощо), і таких, в яких поза заповненою електронною оболонкою, тобто на периферії атома, знаходиться один валентний електрон (такими є лужні метали). Припустивши, що заряд ядра атома дорівнює Ze , де Z – порядковий номер елемента, він вивів формулу

$$v = Z^2 R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (17)$$

Яка теж узгоджувалася з дослідними даними, точніше, для лужних металів до формули (17) треба було внести деякі поправки, оскільки в їхніх атомах, крім ядра на валентний електрон, проявляється ще дія заповнених електронних оболонок.

Із формули (17) випливає, що будь-яку частоту в спектрі воднеподібного атома можна задати як різницю функцій від порядкового номера орбіти $T(n)$:

$$T(n) = \frac{RZ^2}{n^2} \quad (18)$$

Цю функцію називають спектральним термом. В атомі лужного металу з порядковим номером Z навколо ядра $(Z-1)$ -електронів утворюють стійку структуру, а в їхньому результуючому полі рухається лише один валентний електрон. Тому терми лужних металів дещо відрізняються від термів водню і мають такий вигляд:

$$T(n) = \frac{R}{(n + a)^2} \quad (19)$$

де a – поправка, дещо відмінна для різних серій.

Умова відповідності класичної і квантової теорії випромінювання
 $E \gg h\nu$ (20)

Якщо енергія оптичних електронів значно більша від енергії випромінюваних ними фотонів, то справджуватиметься класична теорія випромінювання; якщо енергія оптичних електронів стає порівнянною з енергією фотонів, що випромінюється ними, то слід використовувати квантову теорію випромінювання світла.

Магнітні властивості атомів. Рух електрона по орбіті можна ототожнити з струмом, силою $i = \frac{e}{\tau}$, де τ – період обертання. Орбітальний магнітний момент електрона μ :

$$\mu = \frac{e}{\tau} S \quad (21)$$

де S – площа, обмежена орбітою. Обчислюючи площу S , обмежену еліптичною орбітою, щоб пов'язати магнітний момент з механічним, при заміні змінних скористаємося виразом $p = mr^2\dot{\phi}$. В результаті дістанемо:

$$S = \frac{\tau}{2m} p \quad (22)$$

Таким чином, для магнітного моменту дістанемо вираз

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{e}{m} p \quad (23)$$

а після підстановки $p = n_\phi \frac{h}{2\pi}$ остаточно матимемо:

$$\mu = n_\phi \frac{h e}{4\pi m} \quad (24)$$

З виразу (24) випливає, що магнітні моменти електрона на стаціонарних орбітах також квантові, вони кратні сталій величині

$$\mu_B = \frac{h e}{4\pi m} \quad (25)$$

яка називається магнетонам Бора.

Вектори μ і p антипаралельні. Отже, правила просторового квантування для вектора p поширюються також на вектор μ . Саме тому квантове число n_ϕ , що визначає можливі розміщення магнітного або механічного моментів електрона в зовнішньому магнітному полі, позначають буквою m і називають магнітним квантовим числом.

Досліди Штерна і Герлаха. Просторове квантування магнітних моментів атомів було підтверджено в дослідах Штерна і Герлаха у 1922 р. В їхніх дослідах атомний пучок срібла, що проходив через дуже неоднорідне магнітне поле розщеплювався на два симетричні пучки.

Обчислення магнітних моментів атомів за їхнім відхиленням у магнітному полі показали, що значення їх для деяких атомів виражаються цілими кратними, а для інших – раціональними дробовими від магнетона Бора. Такі результати не можна було пояснити з уявлень, що магнітний момент атома є результатом лише орбітальних рухів його електронів.

Кожному електрону властивий, крім орбітального, ще й власний механічний момент імпульсу, так званий спін p_s , який чисельно дорівнює $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$, та власний магнітний момент μ_s , що дорівнює одному магнетону Бора μ_B . За цією гіпотезою електрон треба було уявляти частинкою, яка перебуває в дуже швидкому обертальному русі навколо своєї осі. Спіновий момент електрона – квантова величина:

$$p_s = S \frac{h}{2\pi} \quad (26)$$

де S – спінове квантове число, яке може набувати значень $\pm 1/2$; воно вказує на те, що спін електрона може орієнтуватися паралельно або антипаралельно до орбітального моменту електрона.

Корпускулярно-хвильовий дуалізм

Гіпотеза Луї де Бройля. Французький фізик Луї де Бройль у 1924 р. висунув сміливу гіпотезу про те, що корпускулярно-хвильовий дуалізм властивий не тільки світлу, а й будь-якій рухомій частинці, що з будь-якою рухомою частинкою може бути пов'язана деяка хвиля, довжина якої

залежить від маси і швидкості частинки.

Для кількісної характеристики хвилі, пов'язаної з рухомою частинкою, де Бройль скористався залежностями теорії відносності і квантової оптики, які пов'язують хвильові (ν , λ) та корпускулярні (m , p – імпульс фотона) характеристики світла:

$$\nu = \frac{\omega}{h}; \quad \lambda = \frac{h}{m_{\phi}c} \quad (27)$$

де ω – енергія, m_{ϕ} – маса фотона, h – стала Планка, c – швидкість світла у вакуумі. Поширивши ці залежності на рухому частинку речовини, він дістав такі співвідношення:

$$\nu = \frac{E}{h}; \quad \lambda = \frac{h}{mv}, \quad (28)$$

де E – повна енергія, m – маса, v – швидкість частинки, ν і λ – частота і довжина хвилі частинки. Інакше кажучи, хвильові властивості макроскопічних частинок практично не проявляються.

Дифракція електронів. Гіпотезу де Бройля було підтверджено у 1927 р. в дослідах Девісона і Джермера. Досліджуючи відбивання електронного пучка від монокристала нікелю, вони встановили, що електронний пучок відбивається від монокристала при деяких кутах падіння і в деяких напрямках дуже сильно, а в інших – дуже слабо. Це вказувало на хвильові властивості електронного пучка.

Залежність довжини хвилі електронного пучка від швидкості електронів

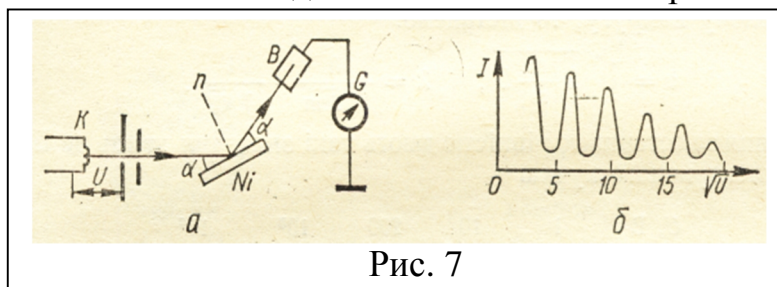


Рис. 7

добре виявлялася на такому досліді (рис. 7, а). Пучок електронів, що вилітав з розжареної нитки K , діставав певну швидкість залежно від

величини прискорюючої напруги U і попадав на монокристал Ni . Від нього, відбиваючись під таким самим кутом ковзання α , пучок електронів попадав у циліндричний електрод B , з'єднаний з чутливим гальванометром G . Кут α – сталий. Дослід показував, що при монотонній зміні прискорюючої напруги сила струму I змінюється не монотонно, а дає ряд максимумів (рис. 7, б).

Аналогічно під заданим кутом α відбивалося б рентгенівське проміння при монотонній зміні його довжини хвилі. Це видно з умови інтерференційного максимуму Вульфа – Бреґга :

$$2d \sin \alpha = k\lambda \quad (29)$$

де d – стала кристалічної решітки, k – ціле число; при сталий d і α максимуми визначаються тільки залежно від довжини хвилі λ . Розрахунки показали, що умова (27) точно визначає максимум у відбитому

електронному пучку, якщо покласти

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} \quad (30)$$

де ν – швидкість електронів у пучку.

Якщо в рівність (30) підставити значення швидкості, виражене через прискорюючу напругу, то дістанемо:

$$\nu = \sqrt{2 \frac{e}{m} U}; \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2em}} \cdot \frac{1}{\sqrt{U}}. \quad (31)$$

Дифракція електронів виникає так само, як і дифракція фотонів світла; електрони при взаємодії з решіткою розсіюються, після чого кожний електрон попадає на фотопластинку в одну із точок, які дозволяються умовами дифракції, і тільки велика кількість електронів дає повну дифракційну картину. Оскільки з кожним рухомих електронів пов'язуються хвилі де Бройля, то з статистичного погляду ці хвилі набирають імовірнісного змісту.

Квантово-механічний опис квантових систем

Квантовий стан і його характеристика при допомозі хвильової функції. У квантовій фізиці стан у якому перебуває мікрочастинка прийнято називати квантовим станом. В найпростіших випадках коли частинка є вільною, то її стан або поведінка описується плоскою монохроматичною хвилею де Бройля. В більш загальних випадках поведінку частинки описують більш складною комплексною функцією, яка залежить від координати і часу $\psi(r, t)$. Виявляється, що така функція є основною характеристикою квантового стану. Знаючи її можна обчислити середнє значення фізичних величин, які характеризують мікрочастинку, а також знайти імовірність знаходження частинки в певному місці простору.

Вважається, що імовірність знайти частинку в деякій точці простору прямо пропорційна величині інтенсивності хвильової функції, тобто її квадрату. Оскільки ψ в загальному випадку комплексна, а імовірність має бути дійсною і додатньою величиною, то за міру інтенсивності прийнято квадрат модуля хвильової функції $|\psi|^2 = \psi^* \psi$. Квадрат модуля хвильової функції для будь-якої точки простору $|\Psi|^2$ має зміст густини ймовірності.

$$\frac{dp}{dV} = |\Psi|^2 \quad (32)$$

Співвідношення невизначеності. У 1927 р. Гейзенберг показав, що між невизначеностями Δx і Δp_x існує таке співвідношення:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2}. \quad (33)$$

З цього співвідношення випливає, що чим точніше фіксована

координата і менше Δx , тим більша невизначеність імпульсу Δp_x і, навпаки, чим точніше визначено імпульс, тим більша невизначеність координати.

Для ілюстрації співвідношення (33) розглянемо фотон або електрон. З кожним із них пов'язана монохроматична хвиля, що поширюється в напрямі руху мікрооб'єкта:

$$\Psi = A \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (34)$$

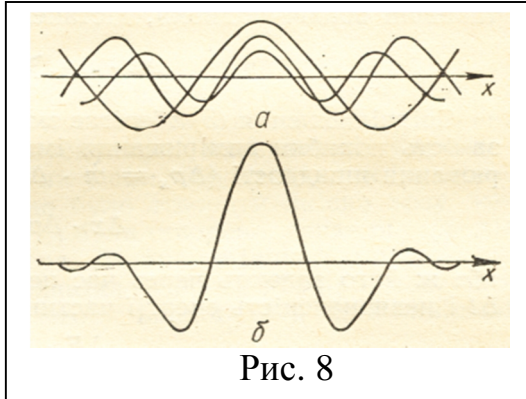


Рис. 8

Область локалізації цієї функції $\Delta x = \infty$, бо розглядувана хвиля заповнює весь нескінченний простір вздовж осі x . Щодо імпульсу названих об'єктів, то, як впливає з виразу $p = \frac{h}{\lambda}$, він є цілком сталою величиною, бо $\lambda = \text{const}$; отже, $\Delta p = 0$. Інакше кажучи, інтервал Δp , в якому знаходяться можливі значення імпульсу об'єкта, дорівнює нулю. Тому

розглядувані мікрооб'єкти характеризуються такими невизначеностями:

$$\Delta x = \infty; \Delta p = 0 \quad (35)$$

Розглянемо далі приклад хвильового об'єкта, локалізованого в певному інтервалі Δx . Як відомо, такий об'єкт можна одержати накладанням пучка хвиль різних амплітуд і довжин хвиль (від λ до $\lambda + \Delta\lambda$) (рис. 8). Проте в локалізованому хвильовому пакеті вже втрачається визначеність його довжини хвилі і імпульсу, бо він є набором монохроматичних хвиль. Невизначеність імпульсу частинки, зв'язаної з хвильовим пакетом, оцінюється інтервалом Δp імпульсів складових його хвиль

$$\Delta p = \Delta \left(\frac{h}{\lambda} \right) = \frac{h}{\lambda^2} / \Delta\lambda. \quad (36)$$

Коли інтервал локалізації об'єкта Δx зменшується, то інтервал значень його імпульсу Δp_x відповідно збільшується. Для частинки, зв'язаної з хвилею, Δx і Δp_x є невизначеностями її координати і імпульсу, які підлягають співвідношенню Гейзенберга (33).

В квантовій механіці втрачає зміст поділу енергії на кінетичну і потенціальну. Оскільки кінетична енергія залежить від імпульсу, а потенціальна – від координати. Відповідно координати та імпульси частинки одночасно визначити не можливо, тому в квантовій механіці енергія визначається як повна енергія

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar. \quad (37)$$

Якщо частинка перебуває в стаціонарному стані має певне значення, то час перебування в цьому стані є нескінченно великий.

Рівняння Шредінгера. У квантовій механіці за допомогою хвильової функції Ψ визначають лише ймовірність виявлення мікрочастинки в різних точках простору. З сказаного випливає, що функція Ψ має бути скінченною, однозначною і неперервною в усьому розглядуваному просторі.

Функцію Ψ для різних випадків руху і взаємодій мікрочастинки визначають з рівняння Шредінгера. Рівняння Шредінгера є основним рівнянням квантової механіки. Для частинки, що переміщується в будь-якому стаціонарному потенціальному полі, воно має такий вигляд:

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar}(E - U)\Psi = 0, \quad (38)$$

де \hbar – стала Планка, поділена на 2π ; m – маса частинки; E – повна енергія; U – потенціальна енергія цієї частинки; Δ – оператор Лапласа.

Зауважимо, що рівняння Шредінгера, як і закони Ньютона в класичній механіці, є узагальненням багатьох дослідних фактів, встановлених при вивченні мікросвіту. Справедливість рівняння доводиться збіжністю наслідків з нього з дослідними даними.

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2m[E - U(x)]}{\hbar^2}\Psi = 0. \quad (39)$$

Вираз (39) називають одномірним стаціонарним рівнянням Шредінгера, воно є окремим випадком тривимірного, стаціонарного в часі рівняння (38).

Найпростіші задачі квантової механіки

Частинка в нескінченно глибокій потенціальній ямі. Застосуємо рівняння Шредінгера в дослідженні поведінки частинки в нескінченно глибокій одновимірній потенціальній ямі.

Припустимо, що частинка може переміщуватися лише вздовж осі x в межах від 0 до l , оскільки вона обмежена непроникними стінками (рис. 9, а), її потенціальна енергія U в цих межах дорівнює нулю, а при $x < 0$ і $x > l$ стрибкоподібно перетворюється в нескінченність. За таких умов рівняння Шредінгера набуває порівняно простого вигляду:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi = 0. \quad (40)$$

Якщо позначити $\frac{2m}{\hbar^2}E = \omega^2$, то дістанемо вже відоме нам рівняння

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \omega^2\Psi = 0, \quad (41)$$

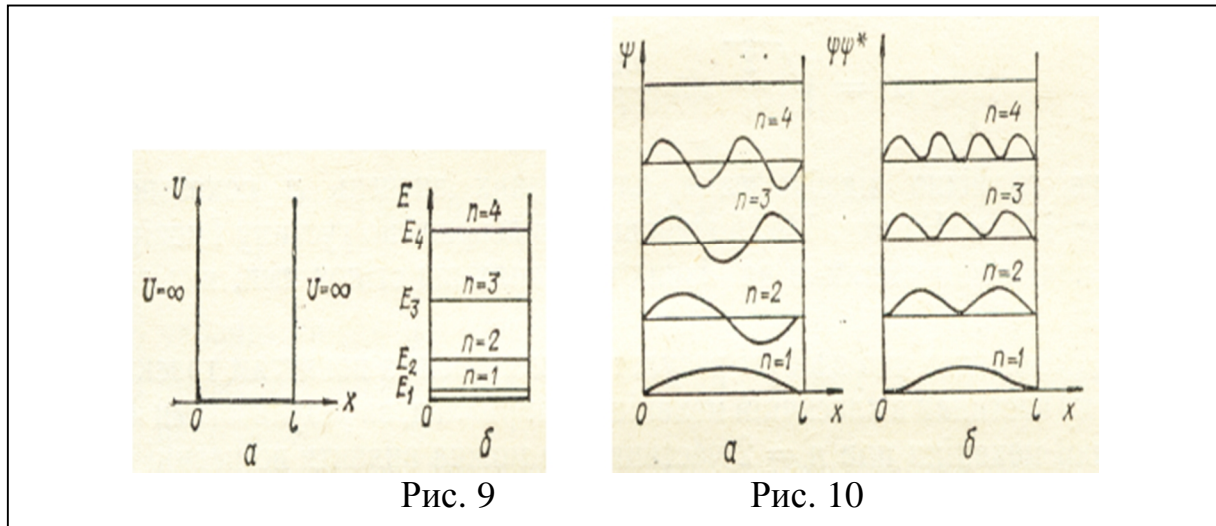


Рис. 9

Рис. 10

розв'язком якого є

$$\psi = a \sin(\omega x + \alpha). \quad (42)$$

Оскільки розглядувана частинка не може попасти за межі потенціальної ями, то для всіх тих точок межі $\psi(x)=0$. З умови неперервності функції ψ випливає, що вона повинна дорівнювати нулю також і на межах ями:

$$\psi(0) = 0; \quad \psi(l) = 0. \quad (43)$$

Ці умови забезпечуватимуться лише при цілком певних значеннях сталих розв'язку ω і α . Їх знайдемо з рівностей (43), а саме:

$$\psi(0) \sin \alpha = 0; \quad \alpha = 0;$$

$$\psi(l) \sin \omega l = 0; \quad \omega l = n\pi; \quad \omega = \frac{n\pi}{l},$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$

Значення останнього параметра, відповідно до введеної раніше заміни, визначають цілком певні значення енергії частинки

$$E = \frac{\hbar^2 \omega^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (44)$$

Ця формула вказує на квантування енергії частинки в потенціальній ямі, а також дає змогу визначити її власні значення (рис. 9, б).

Власні функції задачі мають такий вигляд:

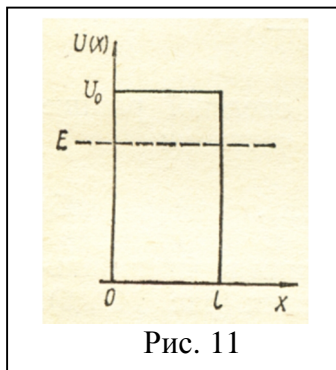
$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots); \quad (45)$$

Їхнє графічне відображення для різних значень n показано на рис. 10, а. На рис. 10, б відповідно відображено густину ймовірності виявлення частинки на різних відстанях від стінок ями, яка дорівнює $\psi\psi^*$.

Проходження частинок через потенціальний бар'єр. Яскравою ілюстрацією несумісності поглядів класичної і квантової механіки є задача на проходження частинки крізь потенціальний бар'єр.

Припустимо, що при русі вздовж осі x частинка зустрічає

потенціальний бар'єр висотою U_0 і шириною l (рис. 11).



З погляду класичної механіки, якщо енергія частинки $E > U_0$, то частинка подолає бар'єр. При цьому на ділянці бар'єра $0 \leq x \leq l$ швидкість частинки буде меншою, але після проходження бар'єра вона знову набуде попереднього значення. Якщо ж енергія частинки $E < U_0$, то через бар'єр частинка пройти не зможе.

З погляду квантової механіки, тобто згідно з розв'язками рівняння Шредінгера, у першому випадку, коли енергія частинки $E > U_0$, існує деяка відмінна від нуля ймовірність того, що частинка відіб'ється від бар'єра і рухатиметься в зворотному напрямі. У другому випадку, коли $E < U_0$, існує деяка відмінна від нуля ймовірність того, що частинка пройде крізь потенціальний бар'єр і виявиться в області

$$x > l$$

Ймовірність проходження частинки крізь потенціальний бар'єр, або так званий коефіцієнт прозорості бар'єра, визначають за виразом

$$D \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}l}. \quad (46)$$

З виразу (46) випливає, що прозорість потенціального бар'єра істотно залежить від ширини бар'єра l і від «дефіциту» енергії $U_0 - E$.

Енергія частинки, яка проходить крізь потенціальний бар'єр, не змінюється. Це означає, що частинка не піднімається на вершину бар'єра, а проходить його нижче, ніби через тунель. Тому це явище інакше називають тунельним ефектом. Останній широко проявляється в мікросвіті, ним зокрема пояснюється вихід α -частинок з ядер радіоактивних елементів.

Лінійний гармонічний осцилятор. Під лінійним гармонічним осцилятором розуміють частинку, яка здійснює коливання вздовж прямої лінії за законом

$$x = A \sin \omega_0 t = A \sin 2\pi\nu_0 t. \quad (47)$$

Вираз для повної енергії квантового гармонічного осцилятора:

$$E = (2n + 1) \frac{\hbar\omega_0}{2} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\nu_0. \quad (48)$$

Отже, з рівняння Шредінгера випливає, що енергія гармонічного осцилятора квантується: енергетичний спектр його є сукупністю рівновіддалених рівнів, відстань між якими дорівнює $\hbar\nu_0$. Результат, знайдений з рівняння Шредінгера

$$E = n\hbar\nu_0 \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots). \quad (49)$$

Класична механіка, беззастережно стверджувала, що найменша енергія осцилятора дорівнює нулю, що частинка може перебувати в стані

рівноваги і спокою. На цій підставі у класичній фізиці передбачалися, що при температурі абсолютного нуля частинки в кристалічних решітках стануть нерухомими. Насправді, енергія осцилятора виражається «половинчастим» числом $(n + \frac{1}{2})$ квантів і в найнижчому енергетичному стані (при $n = 0$) дорівнює не нулю, а скінченій величині

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0. \quad (50)$$

Цю енергію не можна ні зменшити, ні забрати від осцилятора. Саме така енергія залишається в осциляторі і при температурі абсолютного нуля. Тому E_0 називають нульовою енергією

Атом водню

Теорія Шредінгера для атома водню.

Знаходження за рівнянням Шредінгера власних значень параметрів і власних функцій ψ , які визначають поведінку електрона у воднеподібному атомі, є взагалі складною задачею. Використаємо найважливіші результати її розв'язання.

Потенціальна енергія електрона у атомі

$$U = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (51)$$

де Ze – заряд ядра, r – відстань між електронами і ядром; тому рівняння Шредінгера набуває вигляду

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0. \quad (52)$$

Оскільки рух електрона відбувається в кулонівському центрально-симетричному полі ядра, рівняння Шредінгера доцільно розглядати в сферичних координатах. У пошуках розв'язків рівняння функцію ψ можна задати у вигляді добутку двох функцій:

$$F(r) \cdot \Phi(\theta, \varphi). \quad (53)$$

Функція $F(r)$ залежить тільки від відстані електрона від початку координат, в якому міститься ядро. За цією функцією можна визначити ймовірність знаходження електрона на відстані r від ядра. Функція $\Phi(\theta, \varphi)$ виражає кутовий розподіл.

Якщо розглядати найпростіший стан атома водню – так званий основний стан, в якому енергія електрона мінімальна і йому відповідає сферична хвильова функція $F(r)$, то рівняння Шредінгера набуде такого вигляду:

$$\frac{d^2 F}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dF}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) F = 0. \quad (54)$$

Розв'язок вказаного рівняння шукають у вигляді показникової функції

$$F = be^{-\frac{r}{a_0}}, \quad (55)$$

де b , a_0 – сталі величини.

Якщо функцію (55) та першу і другу похідні від неї підставити у рівняння (54), дістанемо тотожність

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{a_0^2} - \frac{2}{ra_0} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E_1, \quad (56)$$

яка виконується за таких умов:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{2}{ra_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}; \quad E_1 = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}. \quad (57)$$

З наведених рівностей знаходимо сталі розв'язку (53), а саме: з першої

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}, \quad (58)$$

що дорівнює радіусу першої борівської орбіти атома водню; з другої – після підстановки a_0 знаходимо вираз енергії атома водню в основному стані:

$$E_1 = -\frac{me^4}{8\hbar^2\epsilon_0^2}, \quad (59)$$

який також збігається з виразом енергії атома водню при $n = 1$ в теорії Бора.

Таким чином, із строгих розв'язків рівняння Шредінгера дістають результати, аналогічні емпіричним правилам квантування енергії і моменту імпульсу в теорії Бора. Це є свідченням того, що рівняння Шредінгера задовольняє також принцип відповідності, який вимагає, щоб нова теорія в межах застосовності старої теорії давала такі самі результати, як і стара. Поряд з цим необхідно підкреслити, що збіг виразів квантової механіки з формулами теорії Бора не означає однакового їх тлумачення.

Енергетичні рівні. Поняття про існування енергетичних рівнів і дискретний характер випромінювання атома хоч і збереглися у квантовій механіці, проте зазнали певних уточнень. Тут, згідно з принципом Гейзенберга, на енергетичний рівень атома накладається певна невизначеність

$$\Delta E \approx \frac{h}{\Delta t}, \quad (60)$$

де Δt – невизначеність часу перебування електрона в збудженому стані.

У квантовій механіці за рівнянням Шредінгера одержано вирази, які істотно уточнили борівські формули квантування моменту імпульсу електрона. Тут до виразу функції $\Phi(\theta, \varphi)$ як параметри входять квантові числа l і m , l – це так зване орбітальне квантове число, а m – магнітне

квантове число.

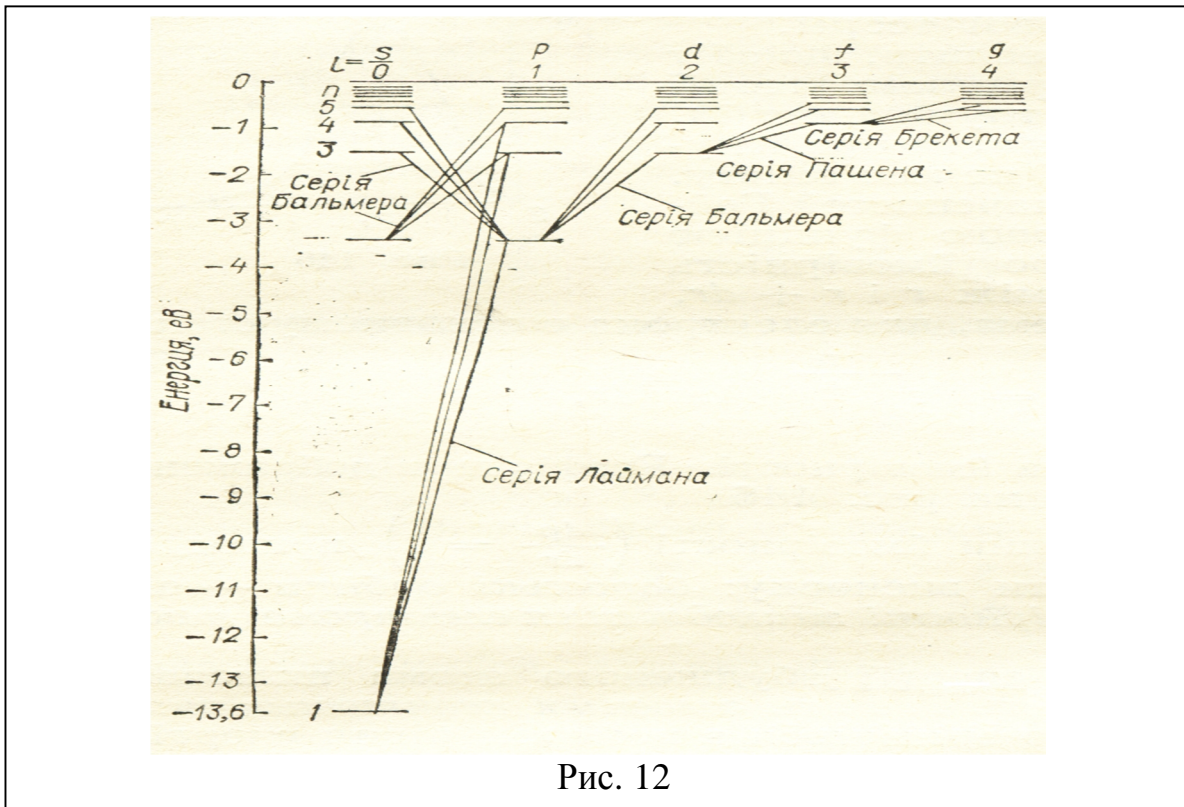


Рис. 12

В теорії Бора зазначалося, що випромінювання і поглинання світла відбуваються при переходах електрона з одного енергетичного рівня на другий. Квантова механіка доводить, що в цих процесах можливі лише такі переходи електрона, при яких квантове число l змінюється на одиницю:

$$\Delta l = \pm 1.$$

Це так зване правило відбору зумовлене законом збереження моменту імпульсу і пояснюється тим, що фотон має спин, що дорівнює приблизно \hbar . Відповідно до правила відбору на рис. 12 відображено всі можливі переходи електрона і спектральні серії випромінювання водню.

Фізичний зміст квантових чисел n, l, m . Для утворення атома потрібно, щоб повна енергія була від'ємною. При цьому електрон весь час знаходиться на ділянці, близькій до ядра. В теорії Бора це відповідає руху електрона по еліптичних орбітах.

У квантовій механіці в цьому разі хвильова функція $\psi(r)$ відмінна від нуля лише на ділянці, близькій до ядра, і досить швидко убуває зі зростанням r . Енергія E , залишаючись від'ємною, може набувати не будь-яких значень, а лише деяких дискретних значень E_1, E_2, \dots, E_n , тобто рівні енергії, які залежать тільки від n :

$$E_n = -\frac{me^2}{8\pi\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (61)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$.

Набір дискретних значень енергій E_n утворює енергетичний спектр

атома водню. Число n , що характеризує рівні цього спектра, називають головним квантовим числом.

Оскільки електростатичне поле ядра атома стаціонарне, хвильова функція ψ , яка є розв'язком рівняння (52), залежить лише від координат, тобто величина $|\psi|^2$ залишається сталою в кожній точці простору для будь-яких моментів часу. Звідси випливає, що ймовірність виявити електрон в якому-небудь місці простору всередині атома не змінюється з часом. Тому середня густина заряду електрона $e|\psi|^2$ у будь-якій точці атома весь час запишається сталою, тобто не залежить від часу і відмінна від нуля.

З цього можна дійти двох важливих висновків:

1) ізольований атом не випромінює і не поглинає енергію, оскільки випромінювання і поглинання, згідно із законами електродинаміки, відбувається лише в тому разі, коли розподіл густини електричних зарядів змінюється;

2) заряд електрона зосереджений не в точці, де знаходиться електрон, а «розмазаний» по об'єму атома й утворює електронну хмарку змінної (за координатами) густини.

Координатна хвильова функція $\psi(r, \varphi, Q)$ визначається трьома квантовими числами: n , l і m_l , поява яких пов'язана з тривимірністю задачі. Вони визначають можливі частинні розв'язки рівняння Шредінгера у сферичних координатах, водночас і дискретний ряд станів руху електрона. Ці квантові числа мають такий фізичний зміст.

Число n є головним квантовим числом, яке визначає енергетичні рівні атома, число l – орбітальне квантове число, яке визначає момент імпульсу електрона в атомі

$$M_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar; \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1). \quad (62)$$

Оскільки l – стала величина для будь-якого квантового стану, то й момент імпульсу сталий. Сила, яка діє на електрон в атомі, напрямлена протилежно до радіуса-вектора r ; при цьому обертальний момент, дорівнює нулю, і тому момент імпульсу зберігається. Отже, закон збереження моменту імпульсу справедливий як у квантовій, так і в класичній механіці.

Число m_l – магнітне квантове число, яке визначає проекцію вектора моменту імпульсу на деякий виділений напрямок

$$M = m_l \hbar; \quad m_l = -l, -(l-1), -(l-2), \dots, 0, \dots, l-2, l-1, +l \quad (63)$$

Поняття про виродження. Кожен квантовий стан, якому відповідають числа n , l , m_l , характеризується певною енергією, моментом імпульсу і проекцією цього моменту на виділений напрямок. Як видно із залежностей (61-63), кожному значенню енергії атома водню E_n відповідає

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (64)$$

квантових станів.

Явище, коли одному квантовому значенню енергії відповідає декілька різних квантових станів, називають виродженням. Такий рівень енергії E_n називають виродженим, а число відповідних йому квантових станів – кратністю виродження.

Густина ймовірності. Оперуючи хвильовою функцією $F(r)$, можна говорити лише про ймовірність знаходження електрона в шарі між r і $r + dr$, тобто в об'ємі $dV = 4\pi r^2 dr$. Зокрема, для електрона в основному стані

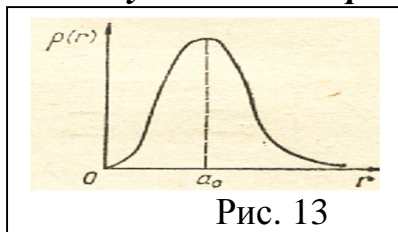


Рис. 13

$$d\omega = |F(r)|^2 dV = b^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (65)$$

де $\rho(r) = b^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \cdot 4\pi r^2 dr$ - густина ймовірності. Графічне відображення густини ймовірності показано на рис. 13.

Зазначимо, що максимум густини ймовірності $\left(\frac{d\rho}{dr} = 0\right)$ припадає на $r_{\max} = a_0$. Звідки можна дійти висновку: борівські орбіти – це сукупності точок, для яких ймовірності знаходження електрона максимальні.

Багатоелектронні атоми

Власний механічний момент електрона. Електрон володіє власним механічним моментом імпульсу M_s , який не зв'язаний з рухом електрона в просторі. Цей власний механічний момент імпульсу був названий спіном.

Величина власного моменту імпульсу електрона визначається за загальним законом квантової механіки

$$|M_s| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad (66)$$

Спінове квантове число, яке входить в формулу, має тільки одне-єдине значення, рівне $(1/2)$. Тому єдино можливе значення рівне:

$$|M_s| = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (67)$$

Число s називається квантовим числом, але воно як правило не використовується з іншими квантовими числами, оскільки воно має тільки одне значення $(1/2)$ і не вносить відмінності між станами.

Проекція власного механічного моменту $|M_{sz}|$ електрона на напрямок Z квантована і визначається так:

$$|M_{sz}| = m_s \hbar \quad (68)$$

Застосування рівняння Шредінгера до електрона, що переміщується в центрально-симетричному некулонівському полі, приводить до результатів, аналогічних розв'язкам для атома водню. Власні функції рівняння містять ті самі три цілочисельні параметри n, l, m – квантові

числа; але у цьому разі енергетичні рівні електрона залежать не лише від головного квантового числа n , а також і від квантового числа l :

$$E = E_{nl}. \quad (69)$$

Принцип Паулі. Забудова електронних шарів. Під електронним шаром розуміють сукупність електронів, стан руху яких характеризується однаковим значенням головного квантового числа n .

Порядок заповнення шарів електронами і можлива кількість електронів у кожному шарі визначаються принципом мінімуму енергії та принципом Паулі.

Принцип мінімуму енергії: заповнення електронами шарів у не збуджених атомах відбувається в порядку заміщення місць, що відповідають мінімуму енергії атома. При цьому слід зауважити, що енергія стану електрона в атомі залежить в основному від квантових чисел n і l . Тому в кожному електронному шарі, що характеризується головним квантовим числом n , розрізняють ще електронні підгрупи, які характеризуються однаковим квантовим числом l .

Принцип Паулі: в атомі не може бути двох або більше електронів, які б перебували в однакових станах. Оскільки стан кожного електрона в атомі характеризується чотирма квантовими числами n, l, j, m_j , то в атомі може бути лише один електрон з даним набором чотирьох квантових чисел.

Відповідно до принципу Паулі, максимальна кількість електронів в одному електронному шарі атома дорівнює

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{1+(2n-1)}{2} = 2n^2. \quad (70)$$

де n – головне квантове число або номер електронного шару атома.

Електронні шари атомів позначають символами

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,$$

K L M N O P Q

а електронні підгрупи символами

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1).$$

s p d f g

Енергія електрона залежать не лише від головного квантового числа n , а також (хоч і значно меншою мірою) від квантового числа l із збільшенням l енергія зростає.

Заповнення електронами місць, що відповідають мінімуму енергії, в легких атомах відбуваються так, що спочатку повністю заповнюються нижчі електронні шари і їхні підгрупи, а тільки потім вищі.

Схеми додавання моментів імпульсів M_l і M_s :

1. Однотипні моменти M_l і M_s взаємодіють між собою сильніше, ніж одні з другими. Завдяки цьому всі орбітальні моменти складаються в сумарний момент m_l , а всі спінові моменти в сумарний момент M_L , а тоді вже M_L і M_s складаються в результуючий момент атома M_J . Цей

переважний тип взаємодій називають зв'язком Рессель – Саундерса.

2. Різнотипні моменти M_l і M_s взаємодіють сильніше, ніж однотипні. Внаслідок цього утворюються сумарні моменти для кожного електрона M_j , а останні вже визначають результуючий момент атома M_J . Цей тип взаємодій називають $j - j$ -зв'язком; він спостерігається у важких атомах.

При складанні двох орбітальних моментів, що визначаються квантовими числами $l_1=2$ і $l_2= 1$, можна дістати результуючі з квантовим числом L , що дорівнює 3, 2, 1:

$$M_L = \sqrt{L(L+1)}\hbar. \quad (71)$$

При складанні спінових моментів M_s квантове число результуючого буде цілим при парному числі електронів і півцілим при непарному числі електронів в атомі:

$$M_S = \sqrt{S(S+1)}\hbar. \quad (72)$$

При складанні M_L і M_s квантове число J результуючого моменту атома M_J може набувати одне з таких значень:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|; \quad (73)$$

Енергія атома залежить від взаємної орієнтації моментів M_L і M_s , а отже, і від результуючого моменту атома M_J (від квантового числа J).

Правило відбору: переходи можливі лише такі, при яких квантове число L змінюється на одиницю:

$$\Delta L = \pm 1.$$

Правило відбору поширюється на випромінювання атома, а отже, і на переходи електрона між енергетичними рівнями.

Правила Пфунда.

1. Із термів, що належать даній електронній конфігурації найменшою енергією володіє терм з найбільшим значенням S і найбільшим при цьому L .

2. Для основного терма виконується $J=|L-S|$, якщо оболонка заповнена менше ніж на половину і виконується $J=L+S$, у всіх інших випадках.

Природа рентгенівського випромінювання. Наприкінці 1895 р. німецький фізик К. Рентген, пропускаючи електричний струм через розріджені гази в розрядній трубці, відкрив нові промені, які назвав X-променями. X випромінювання володіє рядом специфічних властивостей. Зокрема: на відміну від світлових променів безпосередньо не сприймається оком спостерігача і здатне проходити через товсті шари різних речовин, тобто воно володіє великою проникаючою здатністю.

Експериментальні дослідження показали, що існують дві різновидності X-випромінювання, причини виникнення яких цілком різні. Одна із компонентів являє собою гальмівне випромінювання, яке має неперервний спектр. Оскільки це випромінювання подібне до білого світла то його іноді називають білим.

На неперервний спектр гальмівного випромінювання накладається інша компонента – так зване характеристичне X-випромінювання. Ця компонента характеризує речовину анода. Характеристичне X-випромінювання має лінійчатий спектр. Особливістю цього випромінювання є те, що атоми кожного хімічного елемента мають свій, цілком певний, лінійчатий спектр.

X-промені виникають в процесі бомбардування поверхні важких металів анода потоком електронів з великою кінетичною енергією. Дослідження показали, що рентгенівський спектр містить два різних типи променів, які накладаються. Це суцільне та лінійчасте випромінювання. Спектр суцільного випромінювання залежить від режиму роботи рентгенівської трубки, а спектр лінійчастого випромінювання залежить від матеріалу анода. При низькій напрузі на рентгенівській трубці утворюється суцільне неперервне випромінювання. Коли напруга стає вищою за деяке критичне значення, що залежить від матеріалу анода, то поряд з неперервним випромінюванням виникає лінійчастий характеристичний спектр, який накладається на суцільний.

Гальмівне рентгенівське випромінювання. Гальмівне рентгенівське випромінювання виникає в результаті гальмування електронів у речовині анода, при напругах порядку 50 кВ і швидкості $v \sim 0,4c$. При гальмуванні, відповідно до класичної електродинаміки, електрони мали б випромінювати довжину хвилі від 0 до ∞ . Експеримент показує, що в спектрі гальмівного рентгенівського випромінювання, який є суцільним і не залежить від речовини анода, випромінювання починається не з 0, а з деякої мінімальної довжини хвилі λ_{min}

$$\lambda_{min} = \frac{1239}{U}, \quad (74)$$

де λ_{min} – виражена у мікрометрах, U – у вольтах.

При поясненні суцільного спектра з погляду фотонної теорії треба враховувати, що частина кінетичної енергії електрона під час зіткнення з анодом перетворюється у внутрішню, тому енергія фотона випромінювання

$$h\nu = \frac{m\nu_0^2}{2} - A, \quad (75)$$

де $\frac{m\nu_0^2}{2}$ - енергія, яку дістає електрон у прискорюючому полі між катодом і анодом. Завдяки випадковому характеру зіткнень електронів з атомами анода, розподіл енергії електронів на внутрішню і випромінювання також випадковий. Тому енергія фотонів гальмового випромінювання може бути різною, а його спектр – суцільним.

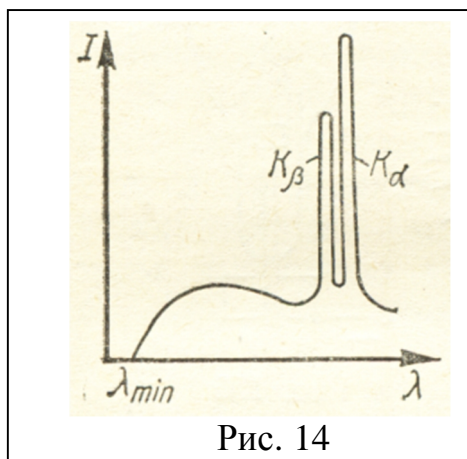


Рис. 14

З підвищенням напруги на рентгенівській трубці інтенсивність випромінювання зростає. Характерним також є й те, що спектр рентгенівського випромінювання при будь-якій напрузі в короткохвильовій частині різко обривається (рис. 14).

Характеристичне рентгенівське випромінювання. При не великих енергіях електронів в рентгенівській трубці виникає суцільний спектр гальмівного

випромінювання. Якщо енергія електронів при збільшенні напруги стає достатньою, щоб вибити один із електронів з внутрішньої оболонки атома, то на фоні гальмівного рентгенівського випромінювання виникають окремі

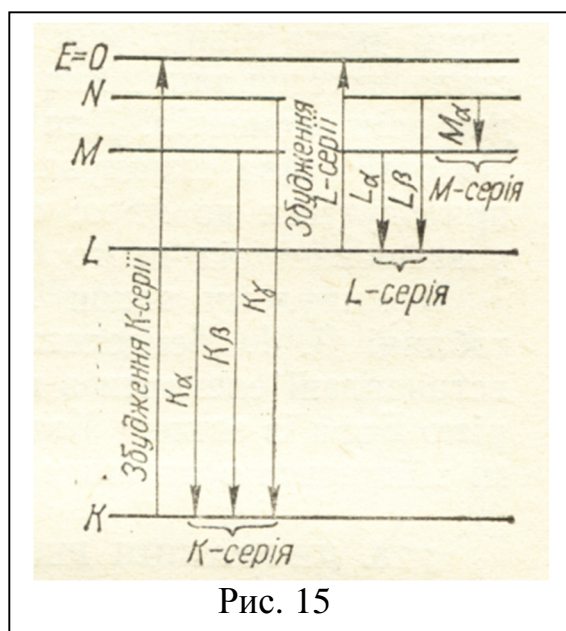


Рис. 15

лінії, так званого характеристичного випромінювання.

Назва характеристичне пов'язана з різними значеннями довжин хвиль цього випромінювання для різних анодів. Характеристичне рентгенівське випромінювання виникає внаслідок того, що потужне катодне проміння, проникаючи у глибину електронних оболонок атомів, вириває електрони з нижніх шарів і спричиняє вихід їх за межі атома. Якщо, наприклад, електрон буде вирваний з шару K, то на його місце переміститься електрон з якого-небудь дальшого шару L, M і т. д. При таких переходах електронів

у важких атомах випромінюються фотони рентгенівського проміння. Оскільки енергія фотонів визначається різницею енергетичних рівнів атомів даної речовини, то випромінювання такого типу дає лінійчастий спектр, характерний для речовини анода.

Відповідно до позначень електронних шарів в атомах, у характеристичному рентгенівському спектрі розрізняють серії K, L, M, N... (рис. 15). Кожна серія складається з кількох ліній, які позначаються в порядку зменшення довжини хвилі індексами α , β , γ .

Закон Мозлі. Мозлі встановив закон, який пов'язує частоту ліній характеристичного рентгенівського спектра з атомним номером Z хімічного елемента з якого виготовлений анод

$$\omega = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (76)$$

де σ – константа, яка називається сталою екранування.

На практиці використовують закон Мозлі у такому вигляді

$$\sqrt{\omega} = c(Z - \sigma) \quad (77)$$

Корінь квадратний від частоти характеристичного рентгенівського випромінювання є лінійна функція від атомного номера Z . c і σ – сталі величини для ліній різних серій.

Закон Мозлі відіграв важливу роль у заповненні таблиці Д.І. Менделєєва новими елементами. За цим законом були встановлені елементи з номерами 43, 61, 72, 75. В узгодженні з теорією Бора із закону Мозлі впливало, що кількість електронів в атомі збігається з атомним номером елемента.

Оже-ефект. Оже проводив фотографування, при допомозі камери Вільсона треків фотоелектронів, які виникли при бомбардуванні рентгенівськими променями важких інертних газів криптону. Він виявив, що в одному місці беруть початок два сліди від фотоелектронів. Це означає, що з одного атома випромінюються два електрони. Таке явище двократної йонізації і називається Оже-ефектом, який проходить у дві стадії:

1. Проходить поглинання рентгенівського фотона електроном з K -оболонки і його вивільнення
2. Проходить заповнення вільного місця електроном з L -оболонки, а енергія, яка при цьому вивільняється, витрачається на випромінювання ще одного електрона з L , або M оболонки.

Будова і спектри молекул

Квантова фізика пояснює створення з атомів молекул, їх стабільність, енергетичні рівні, одержання спектрів та інші явища.

Як відомо, розрізняють два типи зв'язків атомів у молекулі: йонний (гетерополярний) і ковалентний (гомеополярний).

Йонний зв'язок. Розглянемо механізми утворення молекули з йонним типом зв'язку на прикладі молекул KCl . Для того щоб ця молекула була стійким утворенням, її енергія має бути меншою за енергію окремих атомів, які знаходяться на такій відстані, на якій вони не взаємодіють. Вважатимемо, що така відстань дорівнює нескінченності. Позначимо літерою E повну енергію частинок: (атомів, йонів) K і Cl на будь-якій стадії утворення молекули. Вважатимемо, що $E = 0$ за умови, коли відстань між частинками K і Cl дорівнює нескінченності. За цієї умови E завжди дорівнюватиме зміні енергії системи двох частинок у разі їх зближення.

Для того щоб відщепити електрон від атома К, потрібно затратити енергію, яка дорівнює енергії йонізації $E_i = 4,34$ еВ. У разі приєднання електрона до атома СІ виділяється енергія, що дорівнює 3,82 еВ. Її називають енергією спорідненості до електрона E_a . В результаті перебігу цих двох процесів одержимо систему двох йонів K^+ і СІ, на утворення яких затрачено енергію $E = 4,34$ еВ - 3,82 еВ = 0,52 еВ. Отримана система загалом не буде стійкою, оскільки ця енергія виділилася б під час нейтралізації йонів (тобто перетворення їх на атоми).

Однак внаслідок того, що йони K^+ і СІ сферично симетричні, вони мають конфігурацію замкнених електронних шарів і протилежні заряди, а тому притягуються один до одного. Якщо припустити, що на відстані $r = \infty$ потенціальна енергія йонів дорівнює нулю, то на відстані r вона становитиме

$$P = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (78)$$

Тут розглядаємо взаємодію йонів як точкових зарядів. Повна енергія цих двох частинок дорівнює алгебричній сумі енергій, потрібних для утворення йонів, і енергії електростатичного притягання (рис. 16,

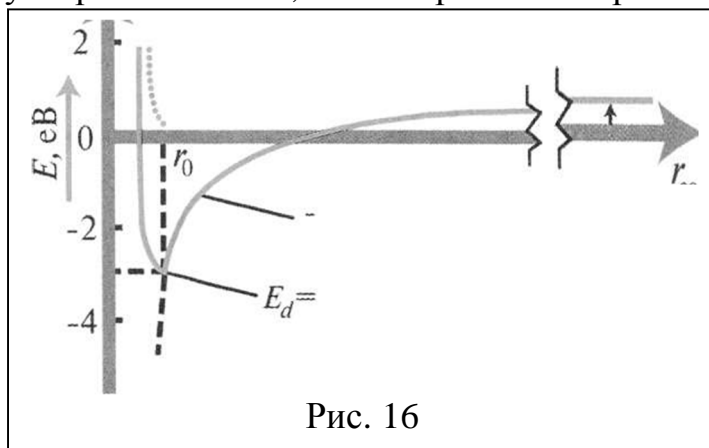


Рис. 16

штрихова лінія). Між йонами виникнуть сили відштовхування. Збільшується енергія системи: вона швидко зростатиме і за певного значення r матиме істотне значення для утворення молекули.

На рис. 16 пунктирна лінія зображує енергію відштовхування $E'(r)$, яка виникає внаслідок дії принципу Паулі. Оскільки $E'(r)$ швидко зростає зі зменшенням r , то, очевидно, алгебраїчна сума цієї енергії та енергії притягання повинна мати мінімум. Повну енергію системи цих частинок на рис. 16 зображено суцільною лінією. З цього малюнка видно, що енергія мінімальна при r_0 і від'ємна. Це означає, що молекула КСІ – стійка система частинок (стійке утворення). Отже, стійкий стан системи є сукупністю зв'язаних між собою йонів K^+ і СІ, відстань між ядрами яких r_0 .

Ковалентний зв'язок. Розглянемо молекулярний йон водню H_2^+ . Він складається з двох протонів і одного електрона, який є спільним для обох протонів. Внаслідок взаємодії з протонами система не розпадається.

Розв'язок рівняння Шредінгера для такої системи засвідчує, що ймовірність знаходження електрона на ділянці між обома ядрами значно

більша, ніж на таких самих відстанях від ядра, але «зовні ядер», тобто електрон більшу частину часу знаходиться між ядрами.

Потенціальну енергію електрона молекулярного йона водню як функцію відстані x вздовж прямої, що проходить через два протони, ілюструє рис. 17.

Потенціальна енергія дорівнює сумі енергій взаємодії електрона і двох протонів, що знаходяться від електрона на відстані $x = r/2$:

$$P = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\left| x - \frac{r}{2} \right|} + \frac{1}{\left| x + \frac{r}{2} \right|} \right) \quad (79)$$

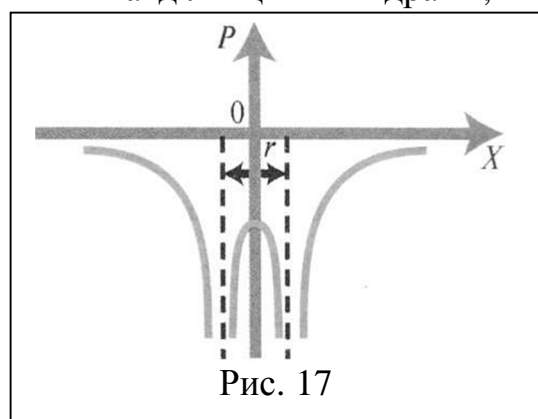


Рис. 17

На ділянці між ядрами, як видно з рис. 17 потенціальна енергія P

особливо мала. Це зменшення потенціальної енергії відіграє істотну роль в утворенні стійкого зв'язку системи H^+ і H , а також зв'язку між атомами в молекулах з ковалентним зв'язком.

Крім енергії притягання між спільним електроном і ядрами атомів, істотний внесок у повну енергію зв'язку робить енергія кулонівського

$$E(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (80)$$

відштовхування обох ядер:

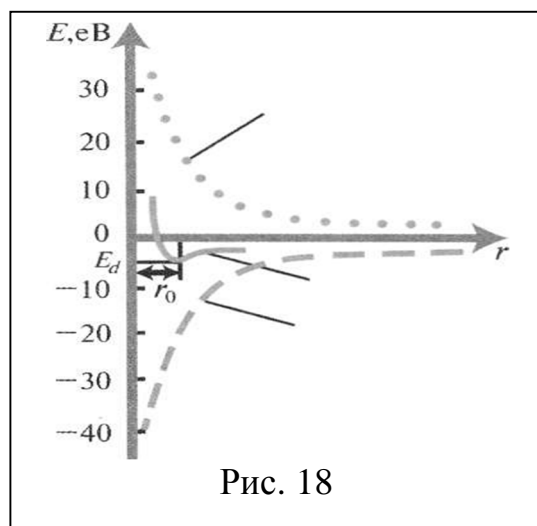


Рис. 18

відштовхування електронів. Повна енергія відштовхування в молекулі менша, ніж енергія притягання, яке виникає в результаті знаходження двох електронів (у середньому) на ділянці низької

потенціальної енергії. В результаті виникає зв'язок між атомами. Такий зв'язок називають ковалентним, або парним, електронним зв'язком. Він існує в усіх органічних і багатьох неорганічних молекулах.

Квантова механіка систем

Поведінку мікрочастинок з їхніми специфічними властивостями описує квантова механіка. Властивості ансамблів таких мікрочастинок вивчає квантова статистика.

Як відомо, поведінка мікрочастинок описується хвильовою функцією Ψ , яка визначається з рівняння Шредінгера. Різні величини і зв'язки між ними, що характеризують квантовий об'єкт, знаходять за допомогою різних лінійних операторів, які діють на функцію Ψ .

Оператор проєкції імпульсу

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (81)$$

показує, що хвильову функцію Ψ треба продиференціювати за x .

Оператор кінетичної енергії

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (82)$$

показує, що від хвильової функції Ψ треба взяти суму других похідних по координатах.

Оператор Гамільтона. Найбільшу роль у квантовій механіці відіграє оператор Гамільтона H , що визначає повну енергію частинки,

$$H = T + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z), \quad (83)$$

де $U(x, y, z)$ – потенціальна енергія частинки.

Якщо ввести оператор Гамільтона, то рівняння Шредінгера для стаціонарних процесів набере такого вигляду:

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (84)$$

де E_n - власні значення енергії частинки, Ψ_n - власні функції.

Симетрична і антисиметрична хвильові функції. Хвильова функція, що описує стан мікросистеми, є функцією координат $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$. З тотожності частинок у квантовій механіці випливає, що коли рівняння (84) задовольняє хвильова функція $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$, то його буде також задовольняти функція $\Psi(q_2, q_1, \dots, q_n)$, в якій замінено порядок частинок, бо при взаємній заміні координат окремих частинок новий квантовий стан не повинен виникнути. Проте при перестановці частинок хвильова функція може змінювати знак. Функції, які при перестановці двох частинок змінюють знак, називаються антисиметричними; функції, які при цьому не змінюють знака, називаються симетричними.

Встановлено, що в природі існують частинки, які описуються як

симетричними, так і антисиметричними хвильовими функціями, причому симетрія функції залежить тільки від спіну частинок.

Від типу симетрії хвильової функції залежить число різних можливих станів системи частинок (табл. 1), які в свою чергу описуються різними квантовими статистиками. Системи частинок, які описуються симетричними хвильовими функціями, підлягають статистиці Бозе – Ейнштейна; системи частинок, які описуються антисиметричними хвильовими функціями, підлягають статистиці Фермі – Дірака.

Закон розподілу Больцмана. При розгляді квантової системи, як і при розгляді класичної, треба знайти функцію розподілу системи за можливими її станами. До основних належить функція розподілу частинок за енергіями в умовах термодинамічної рівноваги. Для її визначення користуються методом комірок Больцмана. За цим методом систему з N частинок в об'ємі V і повною енергією E поділяють на скінчене число m комірок ($m \ll N$), з різними енергіями E_1, E_2, \dots, E_m і числами заселення частинок n_1, n_2, \dots, n_m , де n_i - число частинок в i -й комірці з енергією E_i . Так, у молекулярній фізиці було відкрито закон розподілу молекул за енергіями Больцмана:

$$\bar{n}_i = C e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (85)$$

де \bar{n}_i - середнє число частинок у стані з енергією E_i . Закон Больцмана при певних умовах може бути поширений також на квантову систему. Проте на відміну від класичної статистики, де значення енергії в комірках мали довільний характер, у квантовій статистиці значення енергії в комірках відображують певні енергетичні рівні системи. Стани з енергіями $E_1, E_2,$

\dots, E_i, \dots є можливими станами квантової системи.

Поняття про статистику Бозе – Ейнштейна і Фермі – Дірака.

Визначаючи функцію розподілу за енергіями, яка по суті визначає ймовірність знайти дану систему в стані з енергією E_i , звичайно слід враховувати конкретні

<p>Статистика Максвелла — Больцмана (частинки розрізновані)</p> <table border="1" style="width: 100px; height: 100px;"> <tr><td>ab</td><td>—</td></tr> <tr><td>—</td><td>ab</td></tr> <tr><td>a</td><td>b</td></tr> <tr><td>b</td><td>a</td></tr> </table> <p>4 стани</p>	ab	—	—	ab	a	b	b	a	<p>Статистика Бозе — Ейнштейна (частинки нерозрізновані)</p> <table border="1" style="width: 100px; height: 100px;"> <tr><td>aa</td><td>—</td></tr> <tr><td>—</td><td>aa</td></tr> <tr><td>a</td><td>a</td></tr> </table> <p>3 стани</p>	aa	—	—	aa	a	a	<p>Статистика Фермі — Дірака (частинки нерозрізновані, які підлягають принципу Паулі)</p> <table border="1" style="width: 100px; height: 100px;"> <tr><td>a</td><td>a</td></tr> </table> <p>1 стан</p>	a	a
ab	—																	
—	ab																	
a	b																	
b	a																	
aa	—																	
—	aa																	
a	a																	
a	a																	

Табл.1

умови, в яких перебуває ця система. Особливості квантових систем виявляються не завжди: в одних умовах на перший план виступає тільки

дискретність різних параметрів, в інших – нерозрізнюваність частинок і принцип Паулі. Саме ці відміни відображуються в трьох квантових статистиках: статистиці Максвелла – Больцмана, Бозе – Ейнштейна і Фермі – Дірака.

В статистиці Максвелла – Больцмана частинки вважаються розрізнуваними і можуть мати як дискретні, так і неперервні значення енергії; в статистиці Бозе – Ейнштейна частинки нерозрізнувані і мають дискретні значення енергії; в статистиці Фермі – Дірака частинки нерозрізнувані, мають дискретні значення енергії і підлягають принципу Паулі (табл. 1). Відповідно функції розподілу в згаданих статистиках мають різний вигляд, а саме:

$$\bar{n}_i = e^{-\alpha - \frac{E_i}{kT}} \quad (86)$$

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{-\alpha + \frac{E_i}{kT}} - 1} \quad (87)$$

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{-\alpha + \frac{E_i}{kT}} + 1} \quad (88)$$

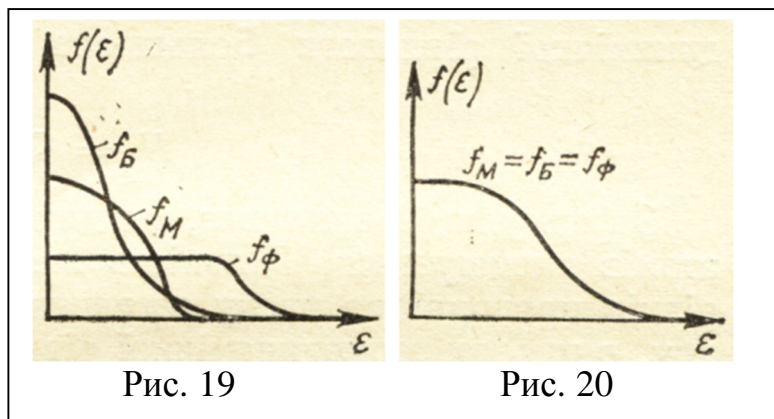
Тут стала α визначається з умови, що кількість частинок в усіх станах дорівнює кількості частинок у розглядуваній системі:

$$\sum_{i=1}^m \bar{n}_i = N,$$

звідки

$$\alpha = \ln \frac{Z}{N}, \quad Z = \sum_{i=1}^m e^{-\frac{E_i}{kT}},$$

або так звана сума станів, де N – кількість всіх частинок у системі. На рис. 19 наведено графіки функцій розподілу за енергіями (86), (87), (88), які



позначені відповідно f_M , f_B , f_F .

З виразів функцій розподілу видно, що при умові

$$e^{-\alpha + \frac{E_i}{kT}} \gg 1, \quad (89)$$

що спостерігається при великих енергіях частинок ($E \rightarrow \infty$), закони розподілу Бозе – Ейнштейна і Фермі – Дірака збігатимуться з законом розподілу Максвелла – Больцмана (рис. 20).

Отже, статистику Максвелла – Больцмана, побудовану на основі класичних і квантових уявлень, можна розглядати як граничний випадок двох інших квантових статистик.

Зміст

Розвиток атомістичних уявлень	3
Розвиток квантових уявлень	5
Корпускулярно-хвильовий дуалізм.....	11
Квантово-механічний опис квантових систем.....	13
Найпростіші задачі квантової механіки.....	15
Атом водню	18
Багатоелектронні атоми	22
Будова і спектри молекул	27
Квантова механіка систем.....	30

ДЛЯ ПОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

Володимир Васильович Прокопів

КОНСПЕКТИ ЛЕКЦІЙ З АТОМНОЇ ФІЗИКИ
Навчальний посібник

Літературний редактор
Комп'ютерний набір
Дизайнер

Прокопів Л.М.,
Литвинюк В.В.,
Туровська Л.В.

Підписано до друку 20.04.2010 р.
Формат 60x84/16. Гарнітура «Times New Roman».
Умов. друк. арк. 1,82.
Наклад 100.

Видавець
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника,
вул. С. Бандери, 1, м. Івано-Франківськ, 76000.
Тел. (0342) 71-56-22.
E-mail: vdvcit@pu.if.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК №2718 від 12.12.2006.