

Курта С.А. Будова речовини. Лекція №3

Тема 3. Квантово-механічне пояснення будови атомів. Квантові числа електронів як енергетичні характеристики атома.

Мета: сформулювати квантово-механічне пояснення будови атомів. Розглянути та вивчити рівняння Шредінгера для одномірного та трьохвимірного потенціального ящика. На основі цього навести квантово-механічне пояснення будови атома водню. Ознайомитись та вивчити теорію Бора-Земмерфельда. Вивчити квантові числа електронів в атомах. Вміти пояснити будову багатоелектронних атомів.

Інтерференція і дифракція світла. Ефект Комптона. Хвилі Де-Бройля. (Де саме?)

План:

1. Розв'язання рівняння Шредінгера для одновимірного потенціального ящика.
2. Тривимірний потенціальний ящик.
3. Одновимірний жорсткий ротатор.
4. Квантово-механічне пояснення будови атома гідрогену.
5. Квантові числа.
6. Багатоелектронні атоми.
7. Енергетичні характеристики атома.

Зміст лекції

1.4. Розділ четвертий

Квантово-механічне пояснення будови атома гідрогену.

Багатоелектронні атоми

1.4.1. Розв'язання рівняння Шредінгера для одновимірного потенціального ящика. Розв'язання рівняння Шредінгера у завдань, які є у теорії будови атомів і молекул, дуже складні. Щоб зрозуміти характер квантово-механічного вивчення атома, потрібно показати рівняння Шредінгера на простих прикладах [3].

Спочатку розглянемо розв'язок для одновимірного потенціального ящика. У цій моделі частинка (наприклад, електрон) може рухатись тільки в одному напрямку, (наприклад, по осі x на відрізок між $x=0$ і $x=a$ (рис. 9)). У межах цього відрізка потенціальна енергія частинки (U) є сталою. Її треба розглядати як рівну нулю (а потенціальну енергію треба вираховувати від будь-якого вибраного рівня). За межами даного відрізка потенціал V , що діє на частинку, є дуже великим. Це означає, що частинка не може вийти за межі $0 < x < a$ (для цього був би потрібен нескінченно великий приріст енергії).

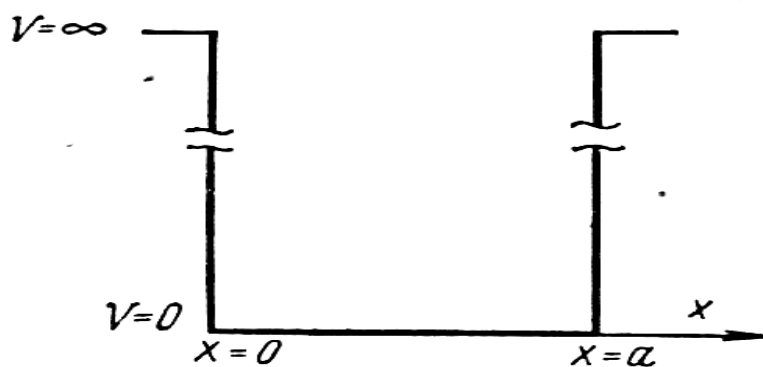


Рис. 9. Одновимірний потенціальний ящик.

Рівняння Шредінгера (1.38) для випадку одновимірного потенціального ящика буде:

$$-\hbar^2/8\pi m: d^2\psi/dx^2 = E\psi \quad (1.45)$$

Для розв'язання цього рівняння треба знайти функцію ψ і значення для енергії E , що задовільняє це рівняння. При цьому функція ψ повинна бути нескінченною, однозначною, неподільною і дорівнювати нулю при $x=0$ і $x=a$ (оскільки за межами цього відрізка частинка знаходитись не може).

Функція, яка задовільняється даними значеннями, буде дорівнювати:

$$\Psi = A \sin(n\pi x/a), \quad (1.46)$$

де $n=1, 2, 3, \dots$ і A – стала величина. Значення $n=0$ виключено, тому що воно означає відсутність частинки у ящику.

Отже, дана функція задовільняє рівняння Шредінгера для розглянутого випадку. Звідси випливає, що одержані вирази рівні, якщо енергія частинки.

$$E = n^2 \hbar^2 / 8ma^2, \quad (1.47)$$

де $n=1, 2, 3, \dots$

Таким чином, знайдено функцію ψ і значення енергії, які задовільняють рівняння (1.45), тобто розв'язано рівняння Шредінгера для одновимірного потенціального ящика.

Але необхідно зауважити, що існує значна різниця між знайденими результатами і картиною, яка спостерігалась у аналогічній задачі з частинкою, для якої підходять закони класичної механіки. Це означає, що енергія такої частинки має приймати будь-які значення у різних точках на осі x .

Навпаки, за формулою (1.47) бачимо, що енергія частинки, для якої дійсні закони квантової механіки, може приймати тільки ряд строго визначених значень, характеризуючи величину цілочислового коефіцієнта n . Цілі значення n , одержані у результаті накладання на функцію ψ граничних умов, коли $\psi=0$ при $x=0$ і $x=a$. Рівень енергії для частинки у потенціальному ящику показано на рис. 10. Звернемо увагу, що квантова енергія отримується як результат розв'язання рівняння Шредінгера, хоча саме це рівняння не приймає набору цілочислових коефіцієнтів.

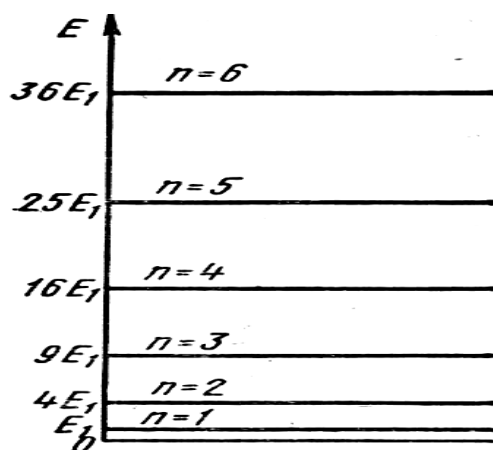


Рис. 10. Рівні енергії частинки у одновимірному потенціальному ящику.

Даний тип розв'язання показує існування для мікрочастинки строгого набору значень енергії. Аналогічний результат одержано при розгляданні будь-якої задачі, де мікрочастинки утримуються під дією сил у певній частині простору. Таким чином, квантова механіка пояснює наявність у електронів в атомах і молекулах *дискретних* енергетичних рівнів (про які свідчать спектри) і дає можливість теоретично визначити ці значення енергії.

Оскільки при вираженні енергії частинки у потенціальному ящику $n \neq 0$, то і E не може дорівнювати нулю. Мінімуму енергії (*нульовій енергії*) відповідає $n = 1$.

На рис. 11. показані графіки функцій ψ і ψ^2 для частинки у одновимірному потенціальному ящику при $n = 1, 2$ і 3 . Із мал. рис. 11 видно, що вірогідність знаходження частинки у різних точках потенціального ящика неоднакова. Крім того, при значеннях $n > 1$ в деяких точках у середині ящика вірогідність надходження частинок рівна нулю – результат, що є неможливим з точки зору класичної теорії.

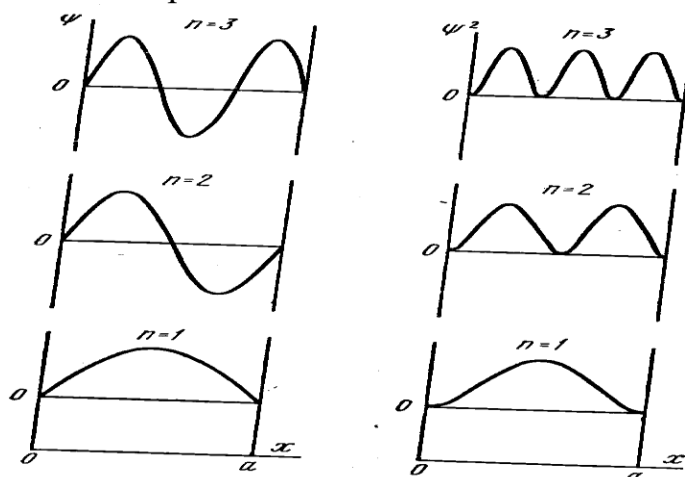


Рис. 11. Функції ψ і ψ^2 частинки в одновимірному потенціальному ящику.

Однак як видно із рівняння (1.47), при достатньо великих значеннях маси частинки m (відповідна величині a і її енергії E) картина руху практично співпадає з класичною. А дозволені рівні енергії будуть лежати так близько один до одного, що їх неможливо буде експериментально розрізнити. Можна

вважати, що частинка здатна володіти будь-якими значеннями енергії. Таким чином, для макрооб'єктів квантова механіка призводить до тих же результатів, що і класична [4].

Значення сталої A в рівнянні(1.46) з точки зору математичних вимог може бути будь-яким. Однак фізичний зміст функції ψ^2 означає необхідність вибору певного значення A , а саме його вибирають таким, щоб сумарна вірогідність надходження частинки у потенціальному ящику дорівнювала одиниці.

Знаходять таке значення A , при якому рівняння виконується.

Розглянута математична операція називається *нормованою*. У випадках, коли необхідно знайти повне вираження для хвильової функції, визначають значення вхідної сталої. Ця стала називається *нормуючим множником*.

Інтегрування проводиться по всьому об'ємі від значення кожної із координат $-\infty$ до значення $+\infty$. Рівняння показує, що сумарну вірогідність знайти частинку рівна одиниці, бо знаходження розглянутої частинки десь у просторі є дійсною подією.

1.4.2. Тривимірний потенціальний ящик. Із отриманого розв'язку рівняння Шредінгера для одновимірного потенціального ящика є сталим існування дискретного набору енергетичних рівнів електрона в атомі. Для того, щоб пояснити інші властивості електронної будови атомів, треба розглянути рух частинки у *тривимірному потенціальному ящику*.

У цій задачі частинка знаходиться всередині потенціального ящика-куба з ребром a . Початок координат поставлено у один із кутів куба (рис. 12). Потенціальна енергія частинки всередині ящика стала. За межами потенціал має велике значення. Ця частинка ні в якому випадку не може виходити за межі ящика.

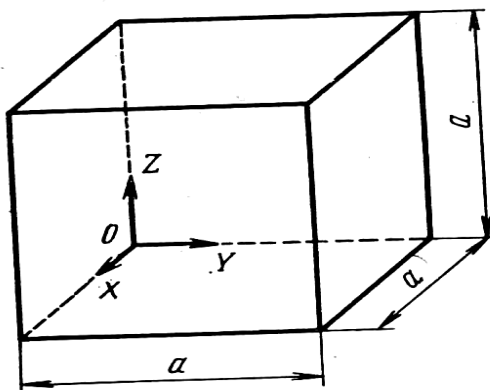


Рис. 12. Тривимірний потенціальний ящик.

Як і в попередній задачі, використовуємо уявну ситуацію. Існує реальне явище – це рух електронів у частинці металу. Ці електрони рухаються у всіх напрямках, але за межі не виходять. Тому ця модель тривимірного потенціального ящика застосовується в теорії металічного стану.

В даному випадку треба знайти рівняння Шредінгера для трьох вимірів. При розв'язанні таких задач спочатку аналізують рівняння і намагаються розділити на частини, кожна з яких включає тільки одну з трьох координат.

Кінетичну енергію можна показати у вигляді суми трьох членів, кожен з яких є функцією тільки однієї координати, бо швидкість частинки v , будучи вектором, розкладається по осі координат v_x , v_y і v_z . Потенціальна енергія, як і в попередній задачі, має бути рівна нулю. Враховуючи це, запишемо:

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (1.48)$$

Припустимо, що функція ψ складена з трьох функцій так, що кожна залежить тільки від однієї координати. Тоді:

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (1.49)$$

Для скороченого запису функцію позначають просто X , Y і Z замість $X(x)$, $Y(y)$, $Z(z)$.

У випадку одновимірного потенціального ящика величини n_x , n_y , n_z можуть приймати тільки цілі значення. Таким чином, перехід від одновимірної задачі до тривимірної показав появу трьох цілочислових характеристик у хвильовій функції.

Квантово-механічне пояснення різних випадків руху мікрочастин у певній частині простору (наприклад, у атомі, молекулі) показує, що хвильова функція частинки завжди має нескінченні параметри, які можуть приймати ряд цілочислових значень. Ці значення називають *квантовими числами*. Кількість одержаних у розв'язку квантових чисел рівна *числу ступенів свободи* частинки. Числом ступенів вільності називають число незалежних складових руху частинок. Так, у одновимірному потенціальному ящику частинка має тільки один ступінь свободи. У випадку поступового руху у просторі вона володіє трьома ступенями свободи. Рух можливий у напрямку кожної із трьох координат x , y і z . Якщо частинка при цьому може обертатись навколо своєї осі, то з'являється четвертий ступінь свободи.

Якщо у задачі про рух частинки у одновимірному потенціальному ящику різним значенням квантових чисел відповідає різна енергія, то у тривимірній задачі з'являється стан, що характеризує різні квантові числа, але відповідає одній і тій же енергії. Так, при $n_x=2$, $n_y=1$ і $n_z=1$ енергія частинки буде та ж, що і при $n_x=1$, $n_y=2$, $n_z=1$. Якщо одній і тій же енергії відповідає декілька різних станів, то вважають, що даний енергетичний рівень *вироджений*. У залежності від числа станів виродження може бути двократне, трикратне і так далі [4].

1.4.3. Одновимірний жорсткий ротатор. В цій задачі припускають, що частинка рухається по колу (рис. 13), при чому потенціальна енергія стала. Як і у попередніх прикладах вважають, що $U=0$. Рівняння Шредінгера буде мати вигляд:

$$-(\hbar^2/8\pi^2mr^2) (d^2\psi/d\theta^2) = E\psi,$$

При цьому віддаль x рахується по колу.

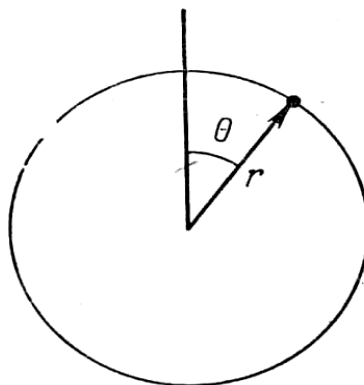


Рис. 13. Одновимірний жорсткий ротатор.

Для розв'язання потрібно перейти до рівняння у полярній системі координат, де координати з кутом θ беруться з радіусом r вектором по лінії відліку, проходячи через центр кола. Оскільки $x=r\theta$, то буде:

$$-(\hbar^2/8\pi^2mr^2)(d^2\psi/d\theta^2)=E\psi \quad (1.50)$$

Розв'язання у загальному вигляді виглядає так:

$$\psi=A\cos k\theta, \quad (1.51)$$

де A і k – сталі.

Підставивши (1.50) в (1.51), одержимо:

$$E=k^2\hbar^2/8\pi^2mr^2 \quad (1.52)$$

Можливі значення k , як і в попередній задачі перейдуть в умови нерозривності хвильової функції. При $\theta=0$, $\psi=A$ радіус-вектор повернеться у цю ж точку (при $\theta=2\pi$, 4π ,). Дана умова буде виконана, якщо $k=0, 1, 2, 3, \dots$ Це основа одержаного набору цілочислових значень параметра, що входять у вираз хвильової функції і енергії частинки. Однак, як і в попередніх задачах, можливе і нульове значення. Це пояснюється тим, що рух по колу не обмежений. Круг немає ні початку, ні кінця.

При круговому русі момент імпульсу $M = mrv$ пов'язаний з кінетичною енергією частинки $T = mv^2/2$.

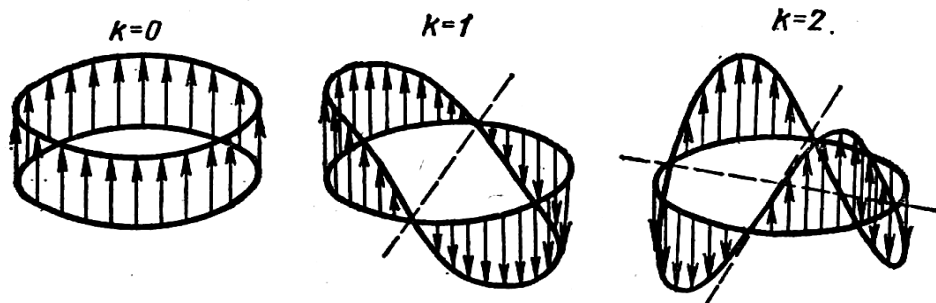


Рис. 14. Графічне зображення хвильових функцій для одновимірного жорсткого ротатора.

На (рис. 14) показано графічне відображення хвильової функції одновимірного жорсткого ротатора при різних значеннях k . Величина ψ

показана вертикальними відрізками. Бачимо, що число вузлових точок рівне $2k$. Через них можна провести k прямих, які проходять через центр кола. В тривимірній задачі отримаємо l -вузлових поверхонь, що проходять через центр.

В розглянутих прикладах ми познайомились з деякими загальними квантово-механічними закономірностями. Тепер можна перейти до розгляду руху електрона у реальних системах – атомах хімічних елементів.

1.4.4. Квантово-механічне пояснення будови атома гідрогену. Атом гідрогену має найпростішу будову – він має тільки один електрон, який рухається навколо ядра. У цьому випадку функція потенціальної енергії U , яка входить в рівняння Шредінгера, прийме вигляд:

$$U = -e^2/r \quad (I.53)$$

Це дещо ускладнене рівняння у порівнянні із задачею для потенціального ящика. Воно розв'язується за допомогою дуже громіздкої математичної обробки.

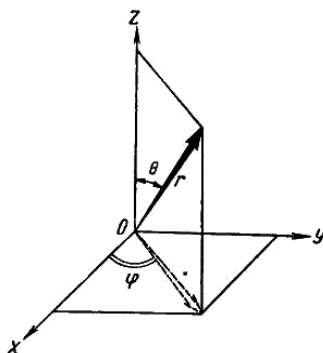


Рис. 15. Полярна система координат.

Рух електрона в подібних завданнях зручно розглядати у полярній системі координат, центр якої співпадає з ядром (рис. 15). Якщо у прямокутній (декартовій) системі координат положення частинки задається координатами x, y, z , то у полярній системі воно визначається величиною радіуса-вектора r (відстань від центра) і кутами θ (кут широти) і φ (кут довготи). Із рис. 15 видно, що полярні координати співвідносяться з прямокутними так: $x = r \sin\theta \cos\varphi$; $y = r \sin\theta \sin\varphi$; $z = r \cos\theta$.

Як і при розв'язанні задач тривимірного потенціального ящика, функцію ψ слід представити у вигляді добутка трьох функцій, кожна з яких містить одну змінну:

$$\psi = (r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (I.54)$$

Вираз $R(r)$ називається *радіальною частиною хвильової функції*, вираз $\Theta(\theta) \Phi(\varphi)$ складає її *кутову частину* [4].

Наявність трьох ступеней свободи призводить до того, що у розв'язанні проявляються три величини (квантові числа), які можуть приймати тільки певні числові значення. Ці три квантові числа, позначаються символами n -голове, l -орбітальне і m_l -магнітне квантові числа. Ці величини входять у вираз як радіальних, так і кутових складових хвильової функції. У загальному вигляді розв'язання рівняння Шредінгера для атома гідрогену можна виразити таким чином:

$$R(r) = f_l(n, l); \quad \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \quad \Phi(\varphi) = f^3(m_l) \quad (\text{I.55})$$

Квантові числа n, l, m_l можуть набувати таких значень:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1); \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l. \quad (\text{I.56})$$

Як бачимо, квантові числа характеризують рух електронів не тільки в атомі гідрогену, але і в будь-якому іншому атомі.

Квантові числа n і l входять у вираз функції R , тому вони визначають функцію радіального розподілу, ймовірність перебування електрона у певній частині атома. Графіки цих функцій для атома гідрогену показані на мал. 16. По осі ординат відкладені значення $R^2(r)$, помножені на $4\pi r^2$. Введення цього множника пов'язане з тим, що при розгляді задачі у полярній системі координат елемент об'єму dV можна представити, як об'єм сферичного шару товщиною dr : $dV = 4\pi r^2 dr$. Домноживши ψ^2 на $4\pi r^2$, ми отримуємо ймовірність, віднесену не до одиниці об'єму, а до одиниці відстані від ядра атома, функцію радіального розподілу електронної густини.

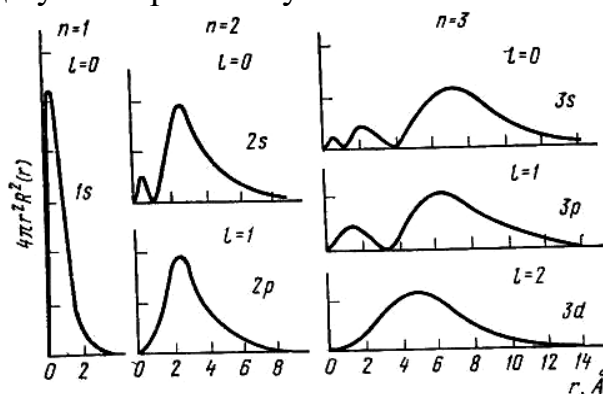


Рис. 16. Радіальний розподіл ймовірності знаходження електрона атома водню.

Із рис. 16 видно, що на відміну від теорії Бора-Зоммерфельда, відповідно до якої електрон рухається по визначених орбітах, квантова механіка показує, що електрон може знаходитися у будь-якій точці атома. Ймовірність його перебування у різних областях простору не однакова. Якщо спостерігати електрон в атомі, то побачимо, що він частіше буває в одних місцях і рідше – в інших. Сучасним уявленням цього відповідає поняття про *електронну хмару*, густина якої у різних точках визначається величиною ψ^2 . Тому у науковій літературі замість терміна "орбіта" тепер використовують термін "орбіталь", під яким розуміють сукупність положень електрона в атомі. Кожній орбіталі відповідає певна хвильова функція ψ .

l	0	1	2	3	4	5
Позначення	s	p	d	f	g	h

Перші чотири літери співпадають із позначеннями спектральних серій (див. мал.15). Виникнення цих серій зумовлене переходом електронів, відповідними визначеннями значень квантового числа l . Дві останні літери – g і h – взяті як ті, що стояли у алфавіті після f . Таким чином, запис $1s$ слід розуміти як значення електрона, у якого $n = 1$ і $l=0$; запис $2p$ як значення електрона, у якого $n = 2$ і $l = 1$ і т.д. Число електронів у атомі із даними

значеннями n і l позначається індексом зверху. Так, запис $2s^2$ (читається “два ес два”) показує, що в атомі з 2-го періоду ($n = 2$) на першому s -підрівні 2 електрони-дуга група з

($l = 0$), що означає відсутність p -електронів, тобто це атом берилію Be.

Існують різні способи графічного зображення хвильових функцій. З одним із них – кривими радіального розподілу електронної густини – ми вже познайомилися (див. рис 16). Форму електронної хмари у значній мірі визначає кутова складова хвильової функції $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Для її зображення часто користуються полярними діаграмами. При їх побудові проводять із початку координат у всі боки відрізки, пропорційні величинам $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Кінці відрізків утворюють поверхню, яка показує форму орбіталі.

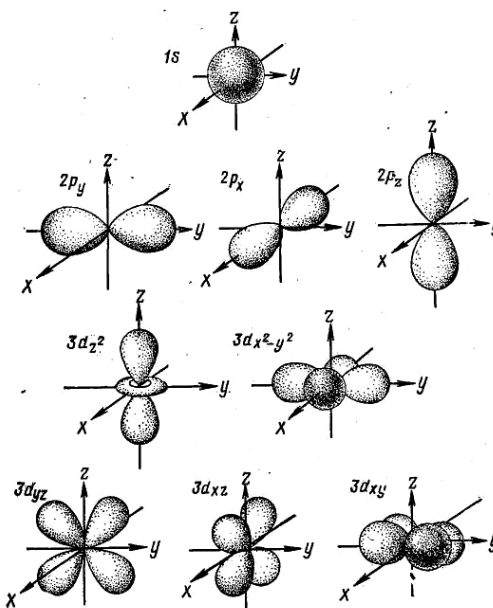


Рис. 17. Форма електронних хмар різних станів електронів в атомах.

Часто також використовуються полярні діаграми, які представляють не саму величину $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, а її квадрат. Такі фігури для деяких станів електрона представлені на рис 17. Корисно співставляти їх із відповідними формулами.

Можна також показати форму електронної хмари, зобразивши граничну поверхню, всередині якої знаходиться більша частина хмари, скажімо, 95%. Якщо потрібно дати на малюнку точне значення хвильової функції, то користуються контурними діаграмами, де лінії сполучають точки, для яких ψ (або ψ^2) має певне значення. На рис. 18 показані різні зображення $2p_z$ орбіталі атома гідрогену. Не дивлячись на те, що представлені тут фігури мають різну форму, вони володіють симетрією, яка є характерною для p_z -орбіталі. Форма орбіталі важлива для розуміння особливостей хімічного зв'язку. На схемах часто малюють орбіталі стилізовано, дещо спотворюючи їх форму і пропорції.

1.4.5. Квантові числа. Квантові числа характеризують рух електронів не тільки в атомах гідрогену, але і в будь-яких інших атомах. Ці характеристики дуже важливі для розуміння властивостей речовин і природи хімічного зв'язку. Тому слід детальніше розглянути їх значення.

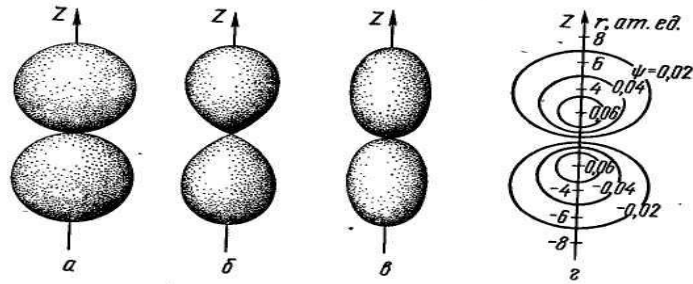


Рис. 18. Зображення $2p_z$ – орбіталі.

Квантові числа n , l і m_l визначають геометричні особливості електронної хмари. Вони також пов'язані із фізичними характеристиками руху електрона.

Квантове число n дорівнює числу вузлових поверхонь орбіталі. *Вузловою поверхнею* називають геометричне місце точок, для яких $\psi = 0$. Бо, якщо $\psi = 0$, то $\psi^2 = 0$. Отже, густина електронної хмари на вузловій поверхні дорівнює нулю. У число вузлових поверхонь входить також поверхня, яка лежить на некінченно великій відстані від ядра. Як ми знаємо, у такому випадку ψ завжди дорівнює нулю.

Існування вузлових поверхонь у розподілі електронної густини пов'язане із загальними закономірностями мікросвіту. Рух мікрочастин описується співвідношеннями, які аналогічні до рівнянь хвильового руху. У будь-якій хвилі існують точки де зміщення величини коливання дорівнює нулю. Якщо коливальний процес проходить у трьох вимірах, то сукупність даних точок утворює вузлову поверхню.

Вузлові поверхні у атомах бувають двох видів: 1) ті, які не проходять через центр атома (ядро); 2) ті, які проходять через нього. Перші є сферами, центр яких співпадає з ядром. Другі – плоскими або канонічними поверхнями. Наявність сферичних вузлових поверхонь проявляється у радіальній частині хвильової функції. На визначених відстанях від ядра ψ буде рівна нулю. Це добре видно із рис. 19.

Величина l показує, скільки вузлових поверхонь хвильової функції електрона проходить через ядро. Як вказувалося, одна з вузлових поверхонь завжди лежить на нескінченно великій відстані від ядра. Бачимо, що l може змінюватися у межах від 0 до $(n - 1)$. На рис. 19 показано розміщення вузлових поверхонь, які проходять через центр атома, для різних станів електрона. Корисно порівнювати цей малюнок з рис. 17.

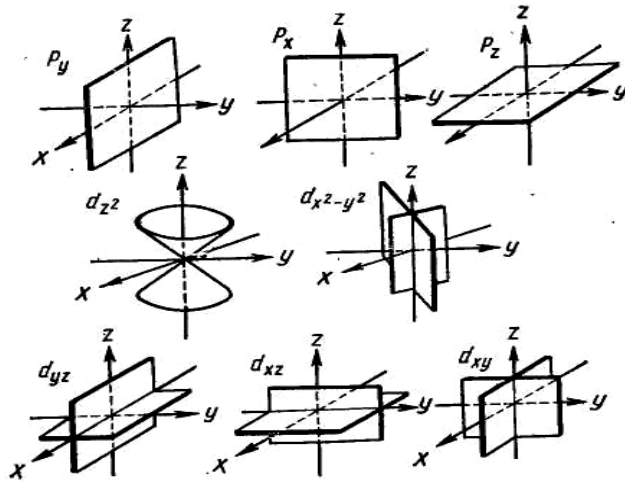


Рис. 19. Розміщення вузлових поверхонь для різних станів електрону.

Таким чином орбітальне квантове число l визначає форму (точніше симетрію) орбіталі. Всі s -орбіталі, коли ($l=0$), сферичні (кутова складова хвильової функції стала; вузлових поверхонь, які проходять через ядро, немає), коли ($l \neq 0$) p -орбіталі мають форму гантелі, а d -орбіталі – чотирьохпелюсткової розетки і т.д.

Як вже відзначалося, у відповідності до уявлень квантової механіки, електрон в атомі може знаходитися на будь-якій відстані від ядра, проте ймовірність його перебування у різних місцях атома різна. Знаючи розташування електронної густини в атомі, можна вирахувати середню відстань електрона від ядра $r_{\text{сер}}$, яка характеризує розмір орбіталі. Величину $r_{\text{сер}}$ можна знайти інтегруванням функції радіального розподілу.

Слід відзначити, що максимум ймовірності знаходження електрона у атомі гідрогену для $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ станів співпадає з радіусом відповідної борівської орбіти.

Енергія електрона в атомі гідрогену залежить тільки від величини n . Рівняння Шредингера дає співвідношення:

$$E = - (1/2) (m_e e^4 / n^2 h^2). \quad (I.57)$$

Як бачимо, ми отримали те саме рівняння, що і в теорії Бора, але, на відміну від останньої, квантова механіка приходить до цього ж результату, не використовуючи положення про можливість руху електрона по визначеному наборі орбіт.

Величина n – визначає основну характеристику електрона в атомі гідрогену – його енергію і розмір орбіталі та отримала назву *головного квантового числа*. Квантове число l називається *орбітальним* і визначає величину орбітального моменту імпульсу електрона M , а саме:

$$M = h \sqrt{l(l+1)} \quad (I.58)$$

Як ми знаємо, момент імпульсу є вектором. Його напрям визначається квантовим числом m_l . Іншими словами, m_l характеризує розташування орбіталі у просторі. Напрямок вектора може бути заданий величиною проекції на будь-яку вісь. Може бути знайдена проекція орбітального моменту тільки на одну

вісь. Знаходження інших проекцій не допускається співвідношенням невизначеностей. Якщо б ми знайшли три проекції, то була б відома траєкторія електрона. Проекція орбітального моменту імпульсу визначається співвідношенням:

$$M_z = \hbar m_l \quad (I.59)$$

Квантове число m_l називається *магнітним*, оскільки від нього залежить проекція орбітального магнітного моменту електрона.

Квантові числа n , m_l і l , які фігурують у розв'язанні рівняння Шредінгера для атома гідрогену, не повністю визначають рух електронів у атомах. Вивчення спектрів та інші дослідження показали, що до цих характеристик слід додати ще одну. Це пов'язано з тим, що, як показує досвід, електрон має четвертий ступінь свободи. Можна сказати, що електрон обертається навколо власної осі. Цей рух називається *спіном*. Він зумовлений наявністю в електрона власного моменту імпульсу. Це така ж фундаментальна властивість електрона, як його заряд і маса. Експериментальні дослідження показують, що проекція власного моменту кількості руху електрона може мати тільки два значення $+\frac{1}{2}\hbar$ і $-\frac{1}{2}\hbar$. Знаки "плюс" і "мінус" відповідають різним напрямкам обертання електрона. Таким чином, спінове квантове число m_s може мати тільки два значення $+\frac{1}{2}$ і $-\frac{1}{2}$, тобто відрізнятися, як і інші квантові числа, на одиницю. Розрахунок спіна у виразі Шредінгера для хвильової функції може бути здійснений введенням додаткового множника.

Чотири квантові числа характеризують рух електрона у атомі. Ніяких інших незалежних від квантових чисел характеристик у цього руху електрона поки що немає.

Оскільки енергія електрона у атомі гідрогену визначається величиною n і не залежить від інших квантових чисел, то може бути кілька станів електрона з однаковою енергією. Ці стани є виродженими. Виродження зникає при дії на електрон у атомі зовнішнього електричного чи магнітного поля.

1.4.6. Багатоелектронні атоми. Як і в атомах гідрогену, у багатоелектронних атомах стан кожного електрона визначається значенням чотирьох квантових чисел n , l , m_l , m_s . Ці числа можуть набувати тих же значень, що і в атомах гідрогену [1].

В багатоелектронних атомах електрони рухаються не тільки у полі ядра, але і в полі інших електронів. Вплив цього фактора призводить до того, що енергія електронів володіє однаковим n , але різним l . Тому енергія електронів в багатоелектронних атомах визначається значенням двох квантових чисел n і l . При цьому енергія зростає із збільшенням n чи l . Залежність енергії від $(n) l$ є більшою, ніж залежність цієї енергії від n (l). Так, для найбільш віддаленого від ядра електрона у атомі нітрогену різниця енергії електрона для рівнів з квантовими числами $n=3$, $l=0$ (3s) і $n=3$, $l=1$ (3p) рівна 2,1 еВ. Ця величина наближається до різниці енергетичних рівнів з $n=3$, $l=0$ (3s), $n=4$, $l=0$ (4s), яка складає приблизно 3,1 еВ. Для атомів, що мають більше число електронів, вплив l на енергію електрона у деяких випадках може виявитись більш значимим, ніж вплив n .

В загальному, енергетичні рівні у багатоелектронних атомах описуються такою закономірністю: рівні ns , $(n-1)d$ і $(n-2)f$ порівняно мало відрізняються енергією. Таким чином, послідовність енергетичних рівнів у напрямку зростання енергії така:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p. \quad (1.60)$$

На рис. 20. показана схема, що відображає відносне розкладання енергетичних рівнів в багатоелектронних атомах. Для того, щоб не робити рисунок дуже розтягнутим, рівні, що відповідають $n=1$ і $n=2$, поставлені вище, ніж у дійсності. Схема є приблизною, бо розміщення рівнів дуже зміниться при переході від одних атомів до інших.

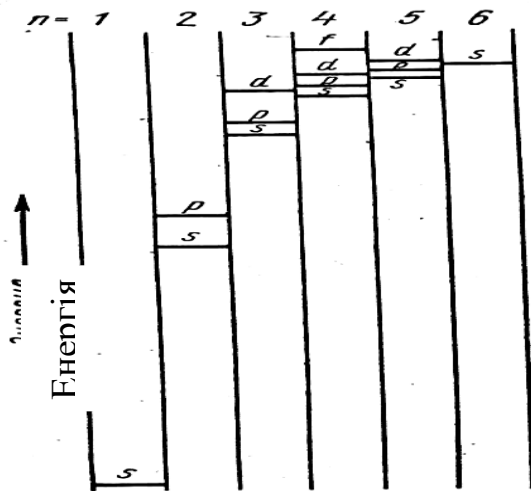


Рис. 20. Енергетичні рівні у багатоелектронних атомах.

Стан електронів у багатоелектронних атомах завжди відповідає квантово-механічному закону, який був сформульований Паулі (*принцип Паулі*). Згідно з цим принципом у атомній або молекулярній системі не може бути двох електронів, у яких всі чотири квантові числа були б однакові. Принцип Паулі обмежує число електронів у атомі певним значенням n . Знайдемо ці числа для $n=1$ і $n=2$ [4].

Якщо $n=1$, то l і m_l можуть набувати нульового значення. При цьому електрони з $n=1$ можуть відрізнитись тільки значенням спінових квантових чисел m_s (2-електрони). У атомі може бути тільки два електрони з головним квантовим числом $n=1$:

$$n \quad l \quad m_l \quad m_s \quad (I.61)$$

1-й електрон	1	0	0	+1/2
2-й електрон	1	0	0	-1/2

Аналогічно визначимо, що у випадку $n=2$ може бути тільки 8 комбінацій чисел (8 електронів), які не повторюють одна одну:

$$n \quad l \quad m_l \quad m_s \quad n \quad l \quad m_l \quad m_s$$

$$\begin{array}{cccc}
 2 & 0 & 0 & +1/2 \\
 2 & 0 & 0 & -1/2 \\
 \text{(I.62)} & & & \\
 2 & 1 & -1 & +1/2 \\
 2 & 1 & -1 & -1/2
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{cccc}
 2 & 1 & 0 & +1/2 \\
 2 & 1 & & 0 \\
 & & & & & & & -1/2 \\
 2 & 1 & +1 & +1/2 \\
 2 & 1 & +1 & -1/2
 \end{array}$$

Подібним чином можна знайти, що для $n = 3$ максимальне число комбінацій – електронів 18, для $n = 4$ число комбінацій електронів рівне 32 і так далі. В загальному вигляді є максимальне число електронів у атомі, які можуть володіти даним значенням n , рівне $2n^2$. Якщо величина n означає середню відстань електрона від ядра, то сукупність електронів у атомі, які володіють однаковим значенням n , називають *електронним шаром*. Електронний шар позначають:

$$n \dots\dots\dots 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7$$

(I.

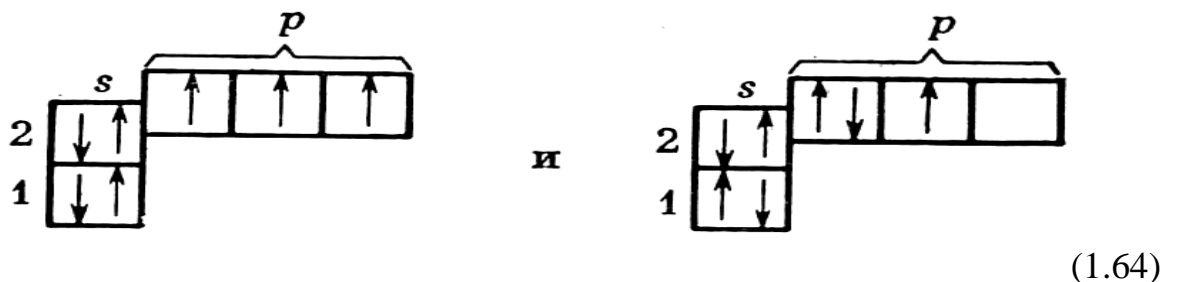
63)

позначення шару.....К L M N O P Q

Сукупність електронів з однаковим значенням l називають *електронною оболонкою*. Розрізняють *s*-оболонки, *p*-оболонки, *d*-оболонки, *f*-оболонки та інші.

Число електронів у електронному шарі не може перевищувати $2n^2$. Таким чином, у першому шарі не може бути більше двох електронів, у другому – більше 8 і так далі. Максимальне число електронів рівне $2(2l + 1)$.

Якщо у *s*- оболонці може бути тільки 2 електрони (з протилежними спінами), то вже у *p*- оболонці це число може досягати 6. Так, атом нітрогену має конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^3$ (2 електрони в першому шарі і 5 – у другому). Тут можливі 2 варіанти, схема (1.64):



Кожній комірці на цих схемах відповідає певна орбіталь. На кожній орбіталі може бути не більше 2-х електронів з протилежними спінами. У першій схемі всі три *p*-електрони мають різні значення m_s , а у другій – у двох *p*-електронів вони однакові, а в одного відрізняються. Через те що, в *d*-оболонці число комірок рівне 5, а у *f*-оболонці – 7, то на першій *d*-оболонці може бути 10 електронів, а на другій *f*- оболонці – 14 електронів.

Квантова механіка і аналіз спектрів вказують правила заповнення квантових комірок. При заповненні електронного шару електрони спочатку поділяються по комірках, відповідаючи різним значенням магнітного квантового числа. Після того, як всі комірки в оболонці заповнені при подальшому надходженні електронів у комірки з'являється по два електрони з протилежно спрямованими спінами. [3]. Отже, заповнення електронних оболонок проходить таким чином, що сумарний спін має бути максимальний за правилом Хунда.

1.4.7. Енергетичні характеристики атома. Якщо атом не підлягає ніяким зовнішнім впливам, то електрони знаходяться у такому стані, що їх енергія мінімальна. Стан з мінімальною енергією називають *нормальним* або *основним* станом атома.

При поглинанні енергії (в результаті зіткнення з іншим атомом, поглинання кванта світла, електронного удару тощо) один, або декілька електронів можуть перейти на вищий енергетичний рівень. У цьому випадку атом є *збудженим*. У збудженому стані атоми, як правило, знаходяться дуже недовго (приблизно 10^{-5} - 10^{-8} с). Після цього, електрон повертається у нижчий енергетичний рівень, і атом знову переходить у нормальний стан. Якщо між рівнем енергії і тим рівнем, на якому знаходиться електрон, є проміжні рівні, то даний перехід відбувається у декілька етапів.

При переході електрона з вищого рівня на нижчий вивільняється квант світла, частота якого відповідає рівнянню Планка (1.65):

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (1.65)$$

Ця частота характеризує відповідну лінію спектра. Таким чином, поява кожної спектральної лінії базується на переході електрона з одного електричного шару в інший. Тому спектр елемента дозволяє говорити про енергетичні переходи електронів, що відбуваються при поверненні атома із збудженого стану в нормальний.

Рентгенівське випромінювання виникає внаслідок переходу електронів, що належать внутрішньому шару. Довжина хвиль цього випромінювання значно менша, ніж довжина хвиль видимого світла. Це обумовлено тим, що внутрішні електрони міцніше зв'язані з ядром. Тому їх перехід відбувається з великими енергетичними змінами, що за рівнянням призводить до вилучення високої частоти і малої довжини хвиль. Рентгенівські спектри складаються з невеликого числа ліній. Їх частота закономірно змінюється із зростанням заряду ядра.

Переходи зовнішніх електронів у атомах пов'язані з меншими енергетичними змінами, що приводять до виникнення спектру в області видимого і ультрафіолетового світла. Вивчення спектра дає можливість визначити електронний стан елемента, знайти значення квантових чисел і енергії електрона в атомах.

Визначення електронного стану за спектральними даними у багатьох випадках відбувається важко. Для цього необхідно віднести лінії в спектрі до певних серій і вияснити, використовуючи правила квантової механіки, якому

переходу відповідає поява кожної із спектральних ліній. Враховуючи велику кількість ліній у спектрах, можна зрозуміти важкість цієї задачі. Але в результаті клопіткої роботи у даний час відомі електронні стани більшості елементів. Велику роль при систематизації і розшифровці атомних спектрів відіграє періодичний закон Д. І. Менделєєва.

Енергетичні рівні і щільність у багатоелектронних атомах, як і в атомі гідрогену, можуть розраховуватись теоретичними методами квантової механіки. Але для цього необхідно задіяти складні математичні перетворення. У таких розрахунках доводиться розв'язувати рівняння Шредінгера для багатьох електронів.

Тут сумуються значення для всіх електронів. Точне вирішення цієї задачі не знайдене, але розроблені наближені методи. Вони складні, важкі і виконання багатьох розрахунків надзвичайно трудомістке.

Поведінка атомів у хімічних процесах у значній мірі залежить від того, наскільки міцно їх електрони тримаються на своїх орбіталях. Тому важливою характеристикою є *енергія іонізації* – це енергія, яку необхідно затратити для виходу електрона з атома, який знаходиться в нормальному стані. Це поняття застосовується і для молекул. Величину енергії іонізації можна визначити за спектральними даними.

Короткохвильова границя спектральної серії відповідає переходу електрона в основний стан і виділенню енергії при переході електрона, що знаходиться за межами атома в основному стані. Так, для виходу електрона з атома потрібно затратити енергію. Енергія іонізації може бути розрахована за рівнянням Планка з допомогою частоти, що відповідає короткохвильовій границі даної серії.

Енергію іонізації можна визначити й іншим способом, наприклад, методом *електронного удару* і *фотоіонізації*. Енергія іонізації, як правило, виражається в електрон-вольтах. Її часто називають *іонізаційним потенціалом*, маючи на увазі різницю потенціалів (виражену у вольтах), під дією якої електрони отримують енергію, рівну енергії іонізації [4].

Висновки

1. У моделі одновимірного потенціального ящика частинка (наприклад, електрон) може рухатись тільки в одному напрямку. У межах цього відрізка потенціальна енергія частинки (U) є сталою. Її треба розглядати як рівну нулю (а потенціальну енергію треба вираховувати від будь-якого вибраного рівня). За межами даного відрізка потенціал V , що діє на частинку, є дуже великим. Для виходу частинки за межі $0 < x < a$ потрібен нескінченно великий приріст енергії, - частинка не виходить за вказані межі.

2. Енергія частинки, для якої дійсні закони квантової механіки, може приймати тільки ряд строго визначених значень. Даний тип розв'язання показує існування для мікрочастинки строгого набору значень енергії. Таким чином, квантова механіка пояснює наявність у електронів в атомах і молекулах

дискретних енергетичних рівнів (про які свідчать спектри) і дає можливість теоретично визначити ці значення енергії.

3. Вірогідність знаходження частинки у різних точках потенціального ящика неоднакова.

4. Із розв'язку рівняння Шредінгера для одновимірного потенціального ящика є сталим існування дискретного набору енергетичних рівнів електрона в атомі.

5. Для пояснення інших властивостей електронної будови атомів розглядається рух частинки у тривимірному потенціальному ящику, де вона знаходиться всередині потенціального ящика - куба з ребром a . Потенціальна енергія частинки всередині ящика стала. Вона, як і в попередній задачі, має бути рівна нулю. За межами потенціал має велике значення. Ця частинка ні в якому випадку не може виходити за межі ящика. Така модель застосовується в теорії металічного стану. В даному випадку треба знайти рівняння Шредінгера для трьох вимірів.

6. Перехід від одновимірної задачі до трьохвимірної показав появу трьох цілочислових характеристик у хвильовій функції.

7. У задачі одновимірного жорсткого ротатора припускають, що частинка рухається по колу, при чому потенціальна енергія стала. Як і у попередніх прикладах, вважають, що $U=0$.

8. Наявність трьох ступеней свободи призводить до появи у розв'язанні трьох величин (квантових чисел), які можуть приймати тільки певні числові значення. Це n -голове, l -орбітальне і m_l -магнітне квантові числа. Вони входять у вираз як радіальних, так і кутових складових хвильової функції. Квантові числа n і l входять у вираз функції R , тому вони визначають функцію радіального розподілу, ймовірність перебування електрона у певній частині атома. Квантові числа n , l і m_l визначають геометричні особливості електронної хмари. Вони також пов'язані із фізичними характеристиками руху електрона.

9. Квантові числа характеризують рух електронів не тільки в атомі гідрогену, але і в будь-яких інших атомах. Як і в атомах гідрогену, у багатоелектронних атомах стан кожного електрона визначається значенням чотирьох квантових чисел n, l, m_l, m_s .

10. На відміну від теорії Бора-Зоммерфельда, відповідно до якої електрон рухається по визначених орбітах, квантова механіка показує, що електрон може знаходитися у будь-якій точці атома. Ймовірність його перебування у різних областях простору не однакова. Густина електронної хмари у різних точках визначається величиною ψ^2 . Форма орбіталі важлива для розуміння особливостей хімічного зв'язку.

11. В багатоелектронних атомах електрони рухаються не тільки у полі ядра, але і в полі інших електронів. Вони можуть мати однакове n , але різне l . Тому енергія електронів в багатоелектронних атомах визначається значенням двох квантових чисел n і l . При цьому енергія зростає із збільшенням n чи l .

12. Стан електронів у багатоелектронних атомах описується законом Паулі (принцип Паулі), згідно якого у атомній або молекулярній системі не може бути двох електронів, у яких всі чотири квантові числа були б однакові.

13. Сукупність електронів з однаковим значенням l називають електронною оболонкою. Розрізняють s-оболонки, p-оболонки, d-оболонки, f-оболонки та інші.

14. Число електронів у електронному шарі не може перевищувати $2n^2$. Таким чином, у першому шарі не може бути більше двох електронів, у другому – більше 8 і так далі. Максимальне число електронів рівне $2(2l + 1)$.

15. При заповненні електронного шару електрони спочатку поділяються по комірках, відповідаючи різним значенням магнітного квантового числа. Після того, як всі комірки в оболонці заповнені при подальшому надходженні електронів у комірки з'являється по два електрони з протилежно спрямованими спінами, згідно правила Хунда.

16. Якщо атом не підлягає ніяким зовнішнім впливам, то електрони знаходяться у такому стані, у якому їх енергія є мінімальною. Стан з мінімальною енергією називають нормальним або основним станом атома.

17. При поглинанні енергії один або декілька електронів можуть перейти на вищий енергетичний рівень, а атом на короткий час (приблизно 10^{-5} - 10^{-8} с) набуває збудженого стану. Після цього, електрон повертається у нижчий енергетичний рівень, і атом знову переходить у нормальний стан. Якщо між рівнем енергії і тим рівнем, на якому знаходиться електрон, є проміжні рівні, то даний перехід відбувається у декілька етапів.

18. Поява кожної спектральної лінії базується на переході електрона з одного електричного шару в інший. Тому спектр елемента дозволяє говорити про енергетичні переходи електронів, що відбуваються при поверненні атома із збудженого стану в нормальний.

19. Рентгенівське випромінювання виникає внаслідок переходу електронів, що належать внутрішньому шару. Довжина хвиль цього випромінювання значно менша, ніж довжина хвиль видимого світла. Це обумовлено тим, що внутрішні електрони міцніше зв'язані з ядром. Тому їх перехід відбувається з великими енергетичними змінами,

20. Поведінка атомів у хімічних процесах у значній мірі залежить від того, наскільки міцно їх електрони тримаються на своїх орбіталях.

Рекомендована література

Основна

1. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш,.2007 р.,162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395,від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
2. Курта С.А.,Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ:

- Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
3. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ ПНУ , опуб. 12.03.2009 р.,-262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.
 4. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія та технологія високомолекулярних речовин, навчально-методичний посібник, м.Івано-Франківськ, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,2006 р.,-132 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
 5. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.-205с. “Химия”, 1982

Допоміжна

6. М.Х.Карапетьянц, С.Н.Дракин. Строения вещества. Учб. Пос. Для вузов.3-т из.. М. Висшая школа, 1978.-304с.
7. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії ПНУ. 2016 р. 58с.

Завдання для самоконтролю

- Питання 1. Розв’язання рівняння Шредінгера для одновимірного потенціального ящика. Нормована математична операція.
- Питання 2. Рух частинки у тривимірному потенціальному ящику.
- Питання 3. Рух частинки у одновимірному жорсткому ротаторі.
- Питання 4. Квантово-механічне пояснення будови атома гідрогену.
- Питання 5. Квантові числа та форми електронних хмар.
- Питання 6. Особливості стану електронів у багатоелектронних атомах. Принцип Паулі та правило Хунда.
- Питання 7. Енергетичні характеристики атома.