

Элементы квантовой механики

Квантовой механикой называют теорию, устанавливающую способ описания и законы движения микрочастиц (элементарных частиц, ядер, атомов, молекул и их систем, в частности кристаллов, и т. д.). Необычность квантово-механических представлений по сравнению с классической физикой инициировала пересмотр основных физических моделей и представлений, которые казались очевидными и незыблемыми. Прежде всего, это коснулось понятия самих частиц и принципов их движения.

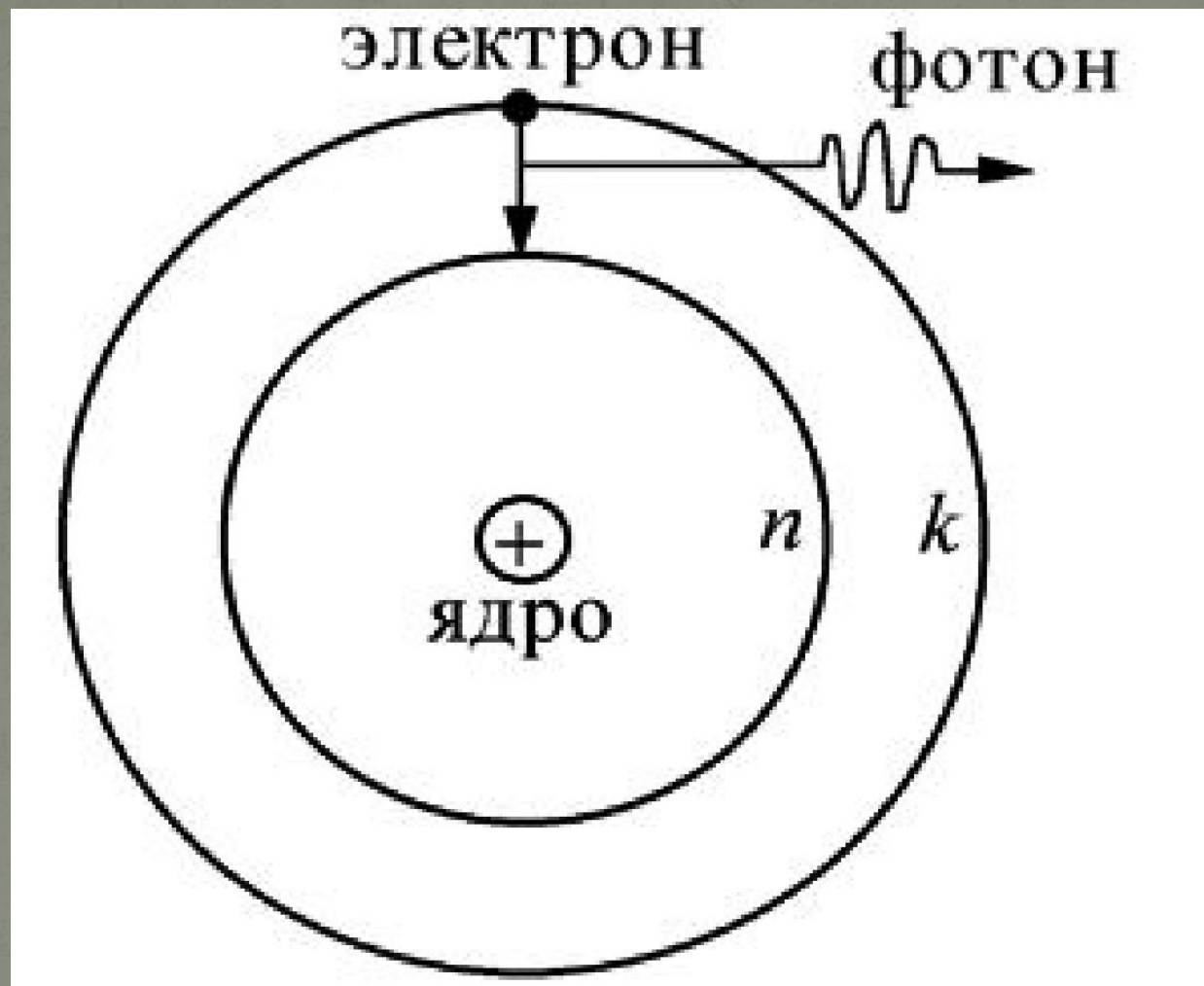
В первом приближении ядро атома можно считать неподвижным, а электронные орбиты - круговыми орбитами.

Бор сформулировал основные положения теории атома водорода в виде *трех постулатов*.

- 1. *Электрон в атоме может двигаться только по определенным стационарным орбитам, каждой из которых можно приписать определенный номер $n=1,2,..$. Такое движение соответствует стационарному состоянию атома с неизменной полной энергией.*

2. Разрешенными стационарными орбитами являются только те, для которых угловой момент импульса электрона равен целому кратному величине постоянной Планка. Поэтому для n-ой стационарной орбиты выполняется условие квантования $L = n \frac{h}{2\pi}$.

3. Излучение или поглощение кванта излучения происходит при переходе атома из одного стационарного состояния в другое. При этом частота излучения атома определяется разностью энергий атома в двух стационарных состояниях, так что $h\nu = E_n - E_k$.



- Запишем условие вращения электрона по круговой орбите под действием кулоновской силы со стороны ядра и формулу Бора квантования момента импульса электрона.

$$\begin{cases} \frac{m_0 v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \\ m_0 v r = n\hbar \end{cases}$$

- Решая эту систему уравнений, находим для радиусов допустимых (стационарных) орбит электрона в атоме водорода следующее выражение:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{m_0 e^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Первый боровский радиус $r_1 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$

Для скорости электрона на n-ой стационарной орбите получаем значение

$$v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar n}$$

Полная энергия электрона, движущегося по n-ой стационарной орбите, складывается из его кинетической энергии и потенциальной энергии кулоновского взаимодействия электрона с ядром:

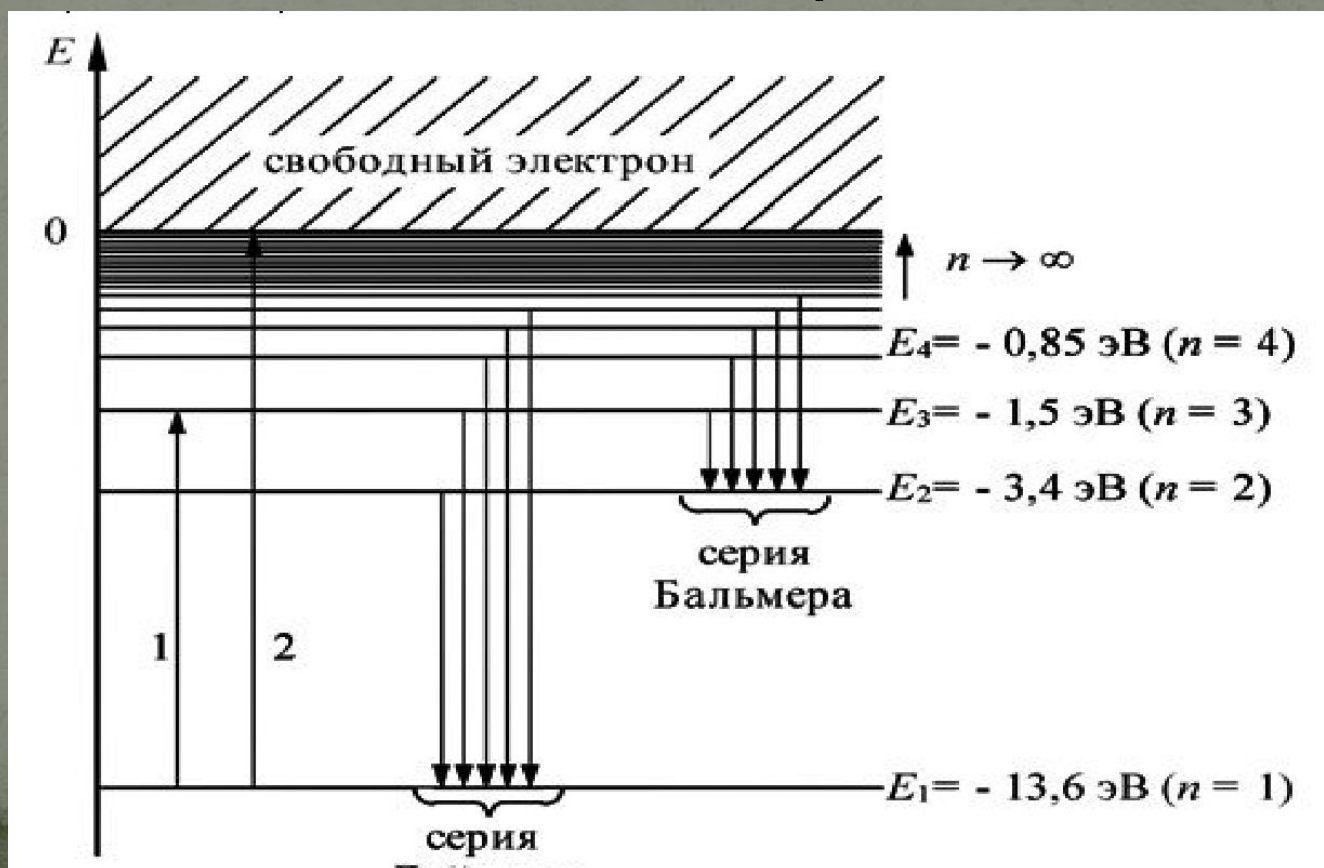
$$E = E_K + U = \frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ эВ}$$

Выражение для частот излучения атома водорода при различных переходах :

$$\omega_{nk} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \cdot$$

$$R = \frac{m_0 e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^3} = 2,07 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$$

Здесь постоянная точно соответствует по величине постоянной Ридберга.



Гипотеза де Бройля. Опыты по дифракции электронов и других частиц

- В физике в течение многих лет господствовала теория, согласно которой *свет* есть *электромагнитная волна*. Однако после работ **Планка (тепловое излучение)**, **Эйнштейна (фотоэффект)** и др. стало очевидным, что *свет* обладает *корпускулярными свойствами*.
- Логично считать, что и другие частицы — электроны, нейтроны также обладают *волновыми свойствами*.

- Выражение для импульса фотона получается из известной формулы Эйнштейна

- $E = mc^2$ и $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$; отсюда

$$p_{\text{ф}} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda},$$

- где c — скорость света в вакууме, λ — длина световой волны.

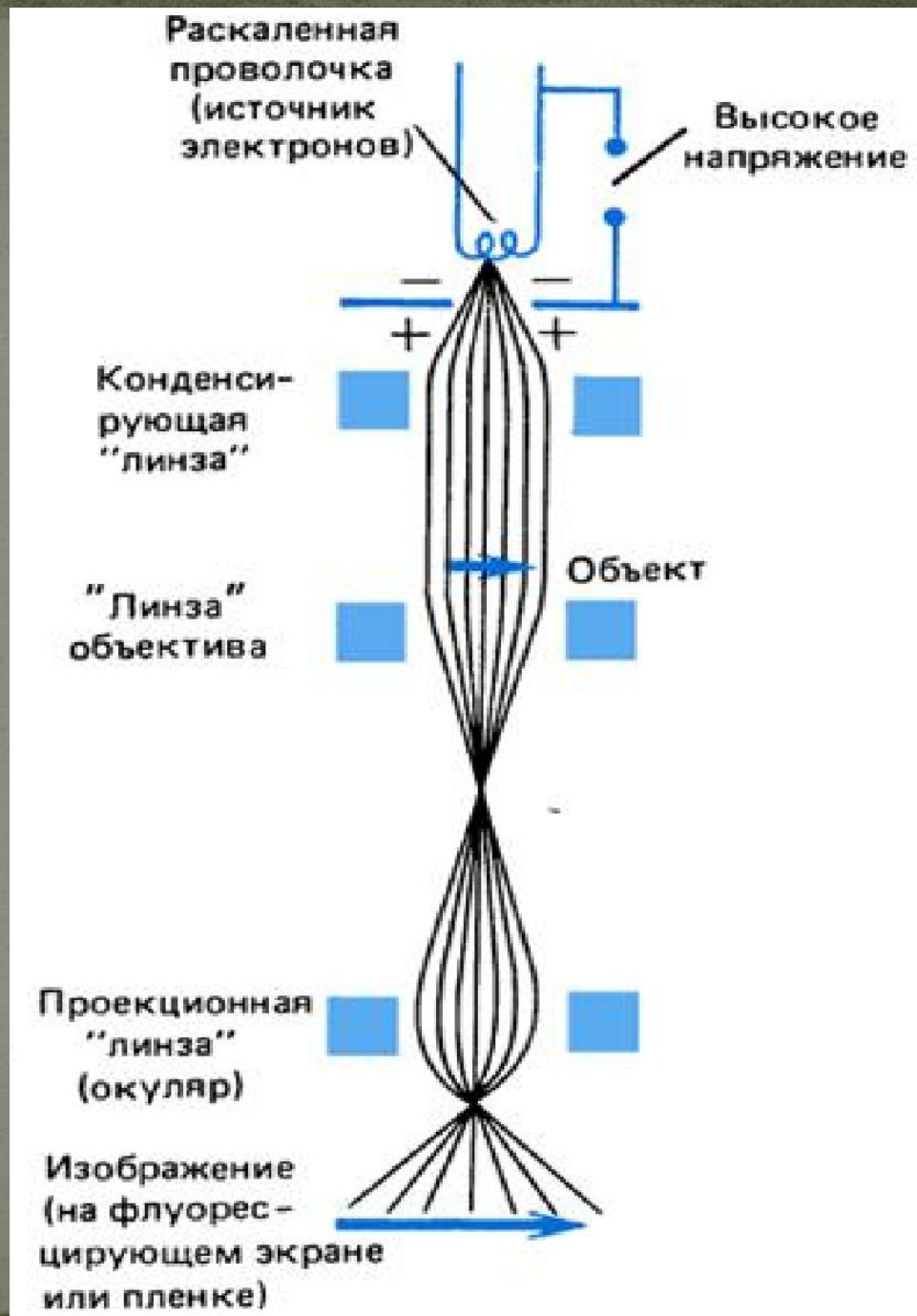
- $\lambda = \frac{h}{mv}$;

- К. Дэвиссон и II. Джермер впервые наблюдали дифракцию электронов на монокристалле никеля, Дж. П. Томсон и независимо от него П. С. Тартаковский — на металлической фольге.

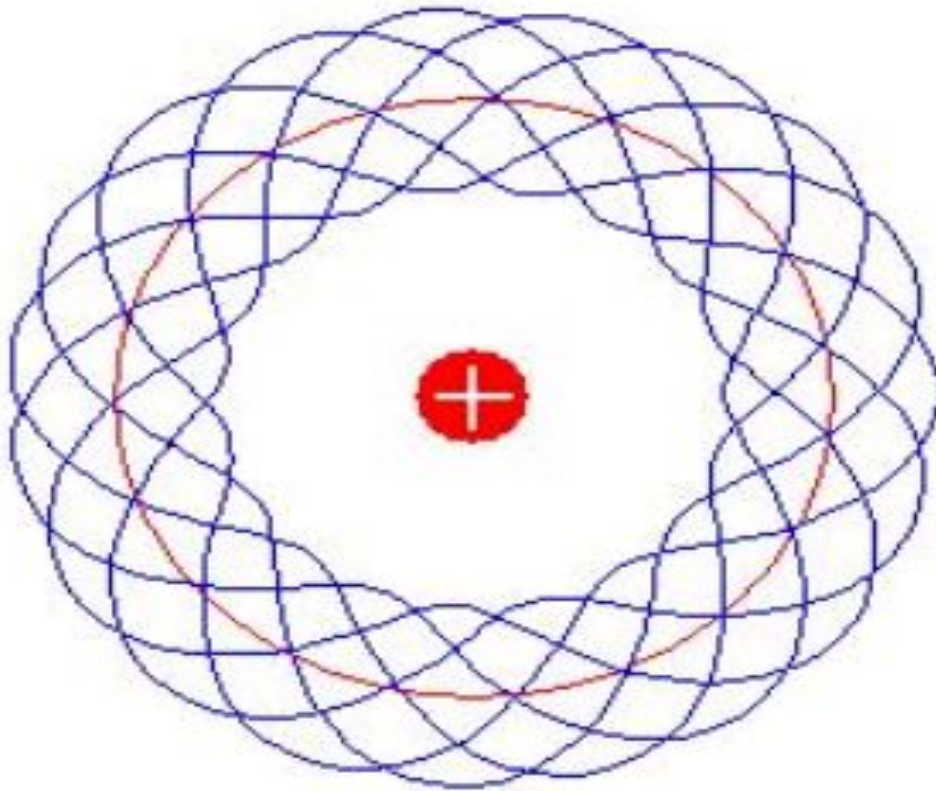
Принцип волнового дуализма лежит в основе конструкции **электронных микроскопов**. Физическая идея электронного микроскопа заключается в рассеянии электронов на биологических объектах (тонких срезах). Причем энергия электронов должна быть такой, чтобы не разрушать молекулярные связи. Скорость электронов в электронном микроскопе определяется из соотношения: $\frac{mv^2}{2} = eU$, где U – ускоряющая разность потенциалов. Длина волны электронов вычисляется:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

- Для ускоряющего напряжения $U=100\text{кВ}$ длина волны электронов составляет порядка **0.1 нм**, что с учетом всех погрешностей прибора позволяет исследовать объекты размером **0.2 нм**.



Модель: Квантование электронных орбит
Иллюстрация идеи де Бройля возникновения
стоячих волн на стационарной орбите



Волновая функция и ее физический смысл

● Так как с микрочастицей сопоставляют волновой процесс, который соответствует ее движению, то состояние частиц в квантовой механике описывается волновой функцией, зависящей от координат и времени:

$$\Psi(x, y, z, t) = f(t)\psi(x, y, z).$$

● Эта функция аналогична функции , описывающей волновой процесс в механике.

- Физический смысл волновой функции:

$$|\psi|^2 = dW_{\text{в}}/dV,$$

- т. е. квадрат модуля волновой функции равен плотности вероятности, или отношению вероятности нахождения частицы в малом объеме к этому объему.

- Интегрируя выражение по некоторому объему V , находим вероятность нахождения частицы в этом объеме:

$$W_{\text{в}} = \int_V |\psi|^2 dV.$$

- Отсюда получаем условие нормировки волновой функции в виде

$$\int |\psi|^2 dV = 1,$$

- где интегрирование ведется по всему бесконечному пространству, вероятность нахождения в котором частицы равна единице.

Соотношения неопределенностей

Одним из важных положений квантовой механики являются соотношения неопределенностей, предложенные **В. Гейзенбергом**. Существуют различные пары физических величин (называемые *канонически сопряженными переменными*), которые могут быть одновременно определены лишь с ограниченной точностью.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{h}{2\pi}; \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi},$$

Уравнение Шредингера(1926).

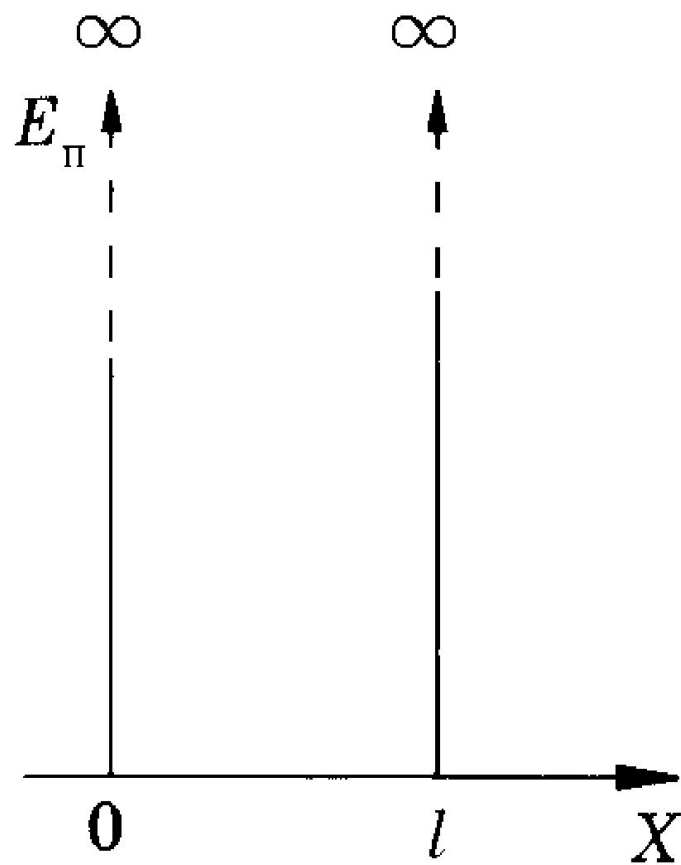
Применительно к стационарным состояниям частицы уравнение Шредингера может быть записано так:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_{\text{п}}) \psi = 0,$$

где m — масса частицы, E и $E_{\text{п}}$ — ее полная и потенциальная энергии (потенциальная энергия определяется силовым полем, в котором находится частица, и для стационарного случая не зависит от времени).

Электрон в потенциальной яме.

Пусть электрон перемещается вдоль оси Ox только в пределах $0 < x < l$. Это означает, что в указанном интервале функция отлична от нуля, а вне интервала ($x < 0$, $x > l$) равна нулю. Так как на частицу в выделенном интервале $0 < x < l$ силовые поля не действуют, то ее потенциальная энергия может иметь любое постоянное значение. Вне этого интервала электрона нет, т. е. электрон не может выйти за пределы интервала, поэтому в области $x < 0$ и $x > l$ следует считать его потенциальную энергию бесконечно большой, а волновую функцию равной нулю.



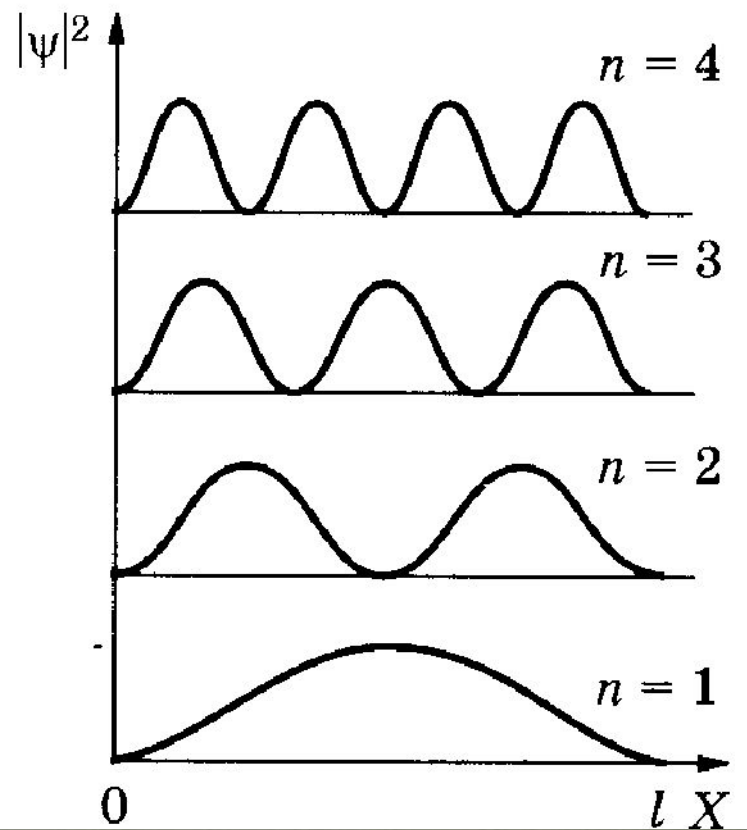
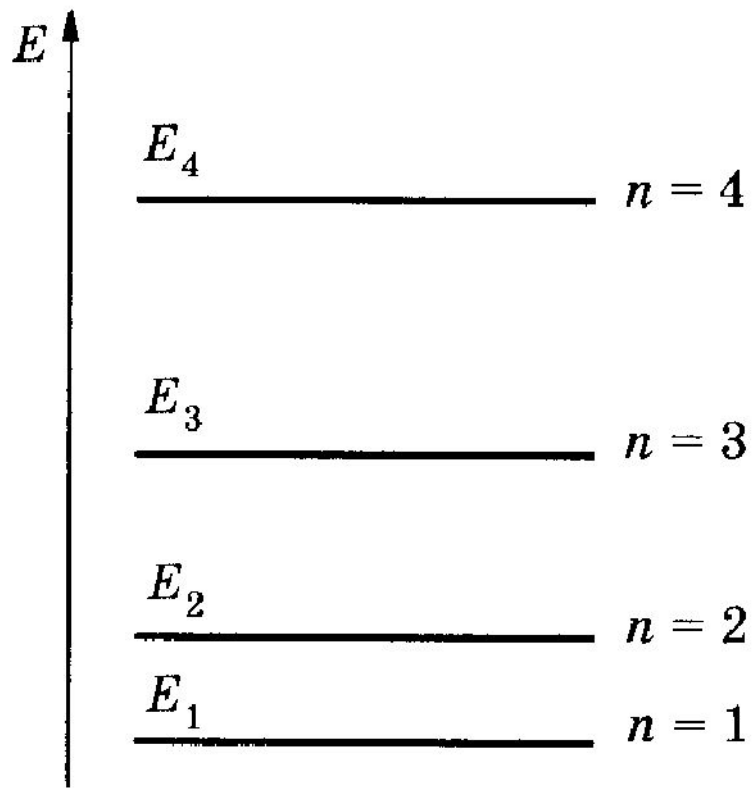
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0.$$

$$\omega^2 = 8\pi^2 m E / h^2,$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \omega^2 \psi = 0.$$

$$\psi = \psi_0 \cos(\omega x + \varphi_0),$$

- Чтобы найти две постоянные ϕ_0 и ψ_0 , а также возможные значения ω или E , рассмотрим **граничные условия** с учетом непрерывности волновой функции на границах интервала:
 - при $x = 0$, $\psi = 0$;
 - при $x = l$, $\psi = 0$.
- Подставляя эти значения получаем $\omega = n\pi/l$,
- где n — целое число, оно принимает значения 1, 2, 3, ...; Число n называют **квантовым числом**.
- Находим **энергию** $E_n = \frac{h^2}{8ml^2} n^2$.
- Индекс n при E показывает, что различным значениям квантового числа n соответствует и разная энергия.



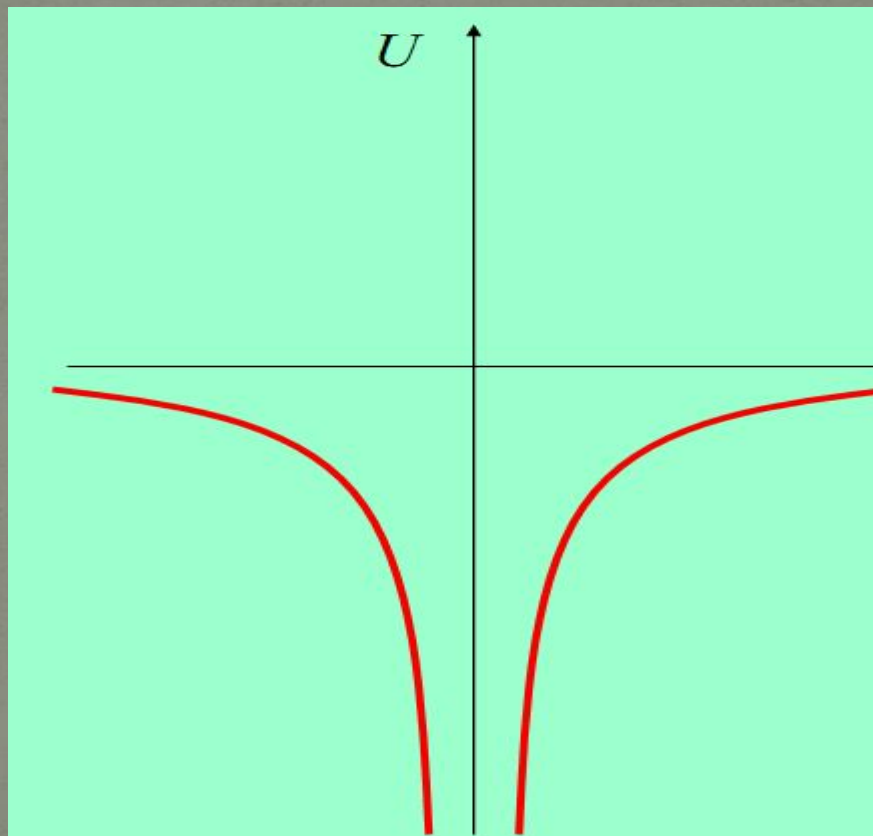
$$\Delta E = \frac{h^2(2n + 1)}{8ml^2}.$$

Решениями уравнения Шрёдингера являются волновые функции. Для одноэлектронной системы (атома водорода) выражение для потенциальной энергии электрона имеет простой вид:

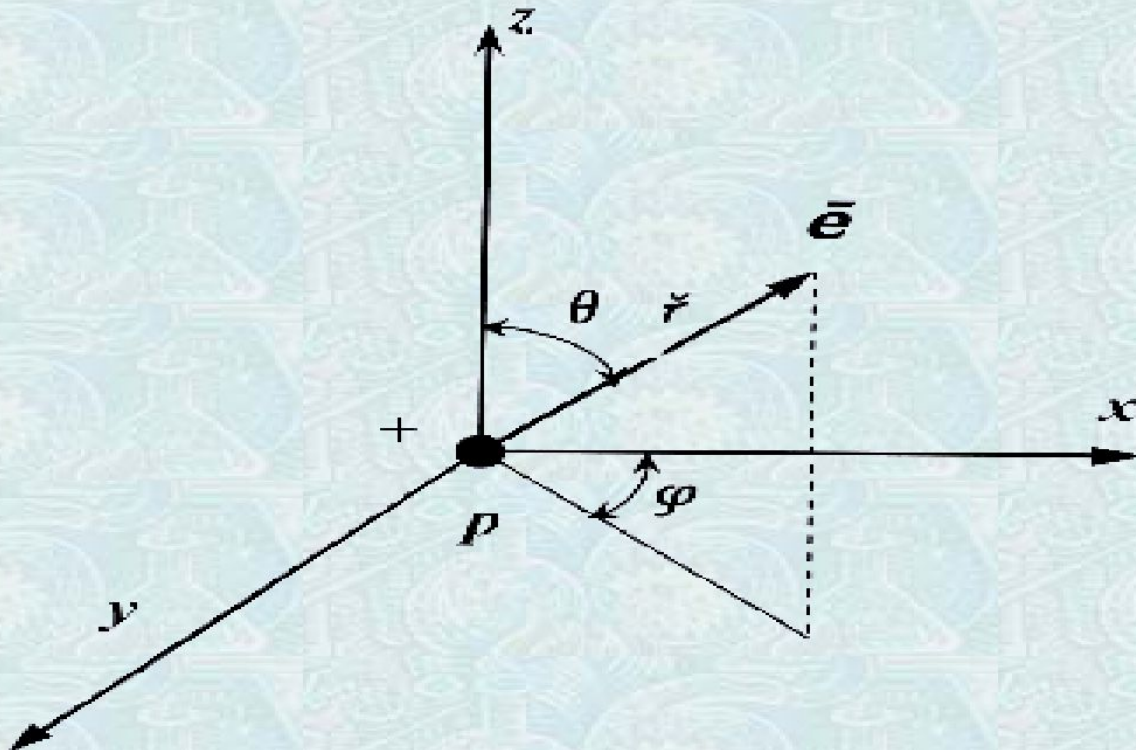
$$U = -k_0 \frac{e^2}{r}$$

где e - заряд электрона, r - расстояние от электрона до ядра. В этом случае уравнение Шрёдингера имеет точное решение.

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$



$$\Psi(x,y,z) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$



В ходе решения волнового уравнения вводятся целые числа - так называемые квантовые числа (главное n , орбитальное l и магнитное m_l). Функция $R(r)$ зависит от n и l , функция $\Theta(\theta)$ - от l и m_l , функция $\Phi(\varphi)$ - от m_l .

Главное квантовое число n характеризует энергию атомной орбитали.

Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода дает следующее выражение для энергии электрона:

$$E = -2\pi^2 m e^4 / n^2 h^2 = -1312,1 / n^2 \text{ (кДж/моль)}$$

Уровни энергии с определенными значениями n иногда обозначают буквами $K, L, M, N...$ (для $n = 1, 2, 3, 4...$).

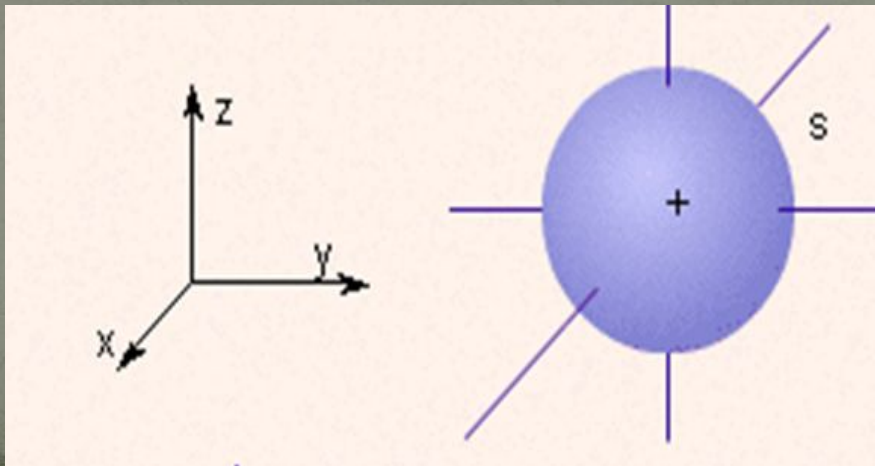
Орбитальное квантовое число l характеризует энергетический подуровень. Атомные орбитали с разными орбитальными квантовыми числами различаются энергией и формой. Для каждого n разрешены целочисленные значения l от 0 до $(n-1)$. Значения $l = 0, 1, 2, 3...$ соответствуют энергетическим подуровням s, p, d, f .

E	$E = 0$	$n = \infty$
	$E_4 = -82,0$	$n=4$
	$E_3 = -145,8$	$n=3$
	$E_2 = -328$	$n=2$
	$E_1 = -1312,1$	$n=1$

Магнитное квантовое число m_l отвечает за ориентацию атомных орбиталей в пространстве. Для каждого значения l магнитное квантовое число m_l может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$ (всего $2l + 1$ значений). Например, p -орбитали ($l = 1$) могут быть ориентированы тремя способами ($m_l = -1, 0, +1$).

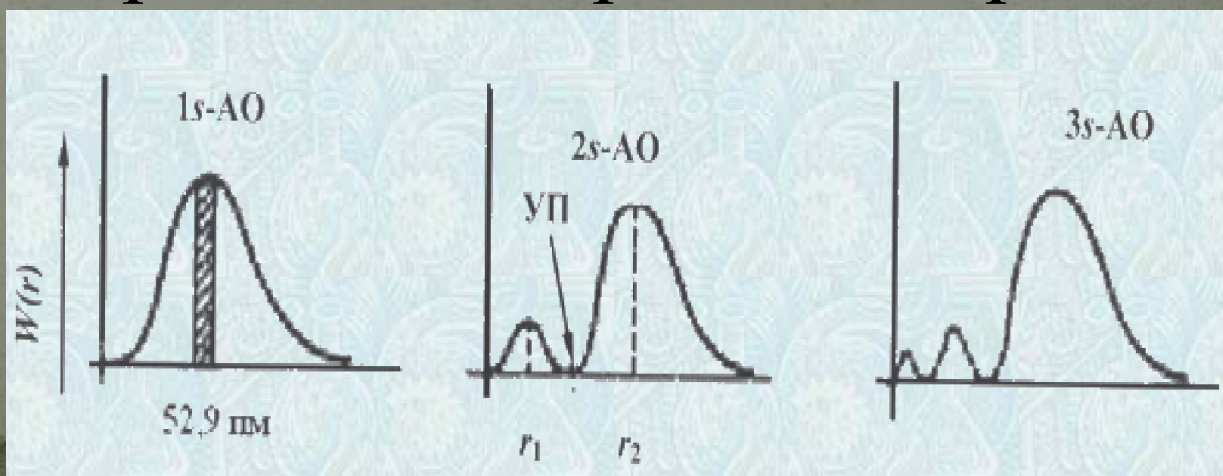
Спин - собственный магнитный момент количества движения элементарной частицы. Хотя это слово по-английски означает "*вращение*", спин не связан с каким-либо перемещением частицы, а имеет квантовую природу. Спин электрона характеризуется спиновым квантовым числом m_s , которое может быть равно $+1/2$ и $-1/2$.

- Атомная орбиталь (АО) описывает состояние электрона в атоме и из-за волновой природы электрона не имеет четких границ. Форма и размеры АО зависят от квантовых чисел n , l и m .
- $l = 0$ $m = 0$
- Электронное облако **s** - состояния имеет сферическую форму.



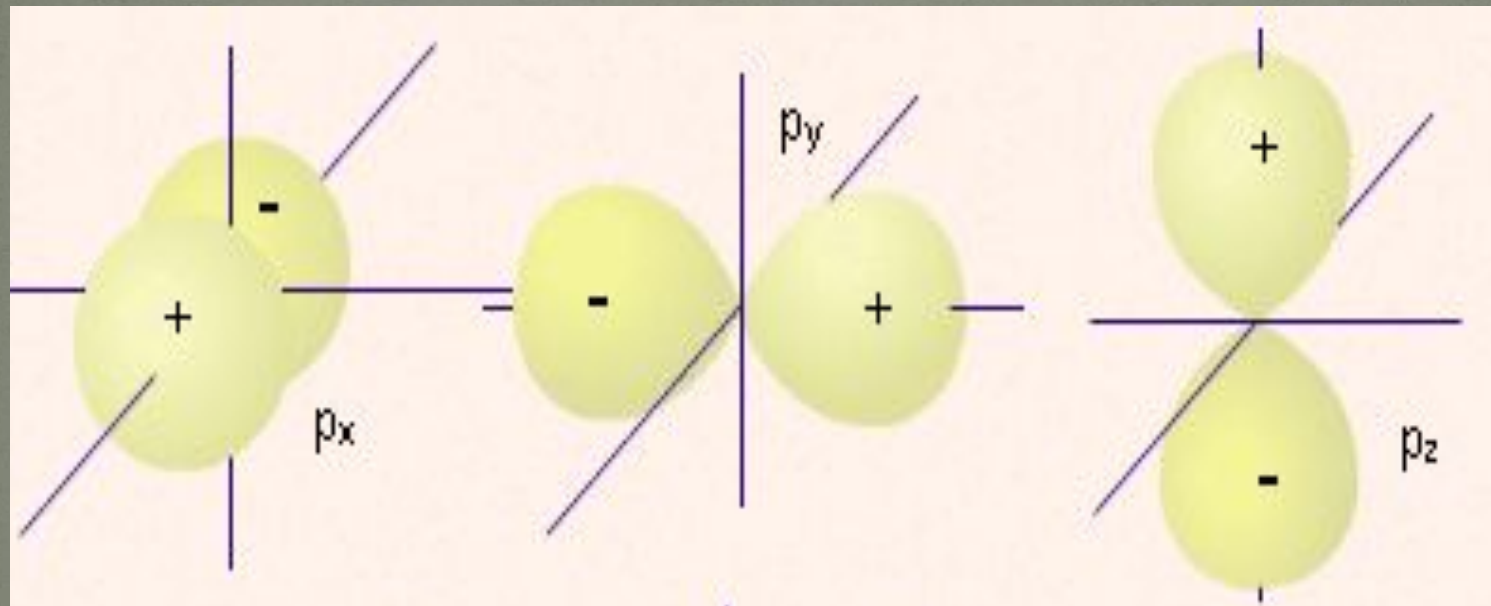
Она представляет собой вероятность обнаружения электрона в сферическом слое толщиной dr на определенном расстоянии слоя от ядра атома. Для $1s$ -орбитали вероятность обнаружения электрона максимальна в слое, находящемся на расстоянии $52,9$ нм от ядра.

Для орбитали, характеризующейся квантовыми числами n и l , число узлов на графике функции радиального распределения вероятности равно $(n - l - 1)$.



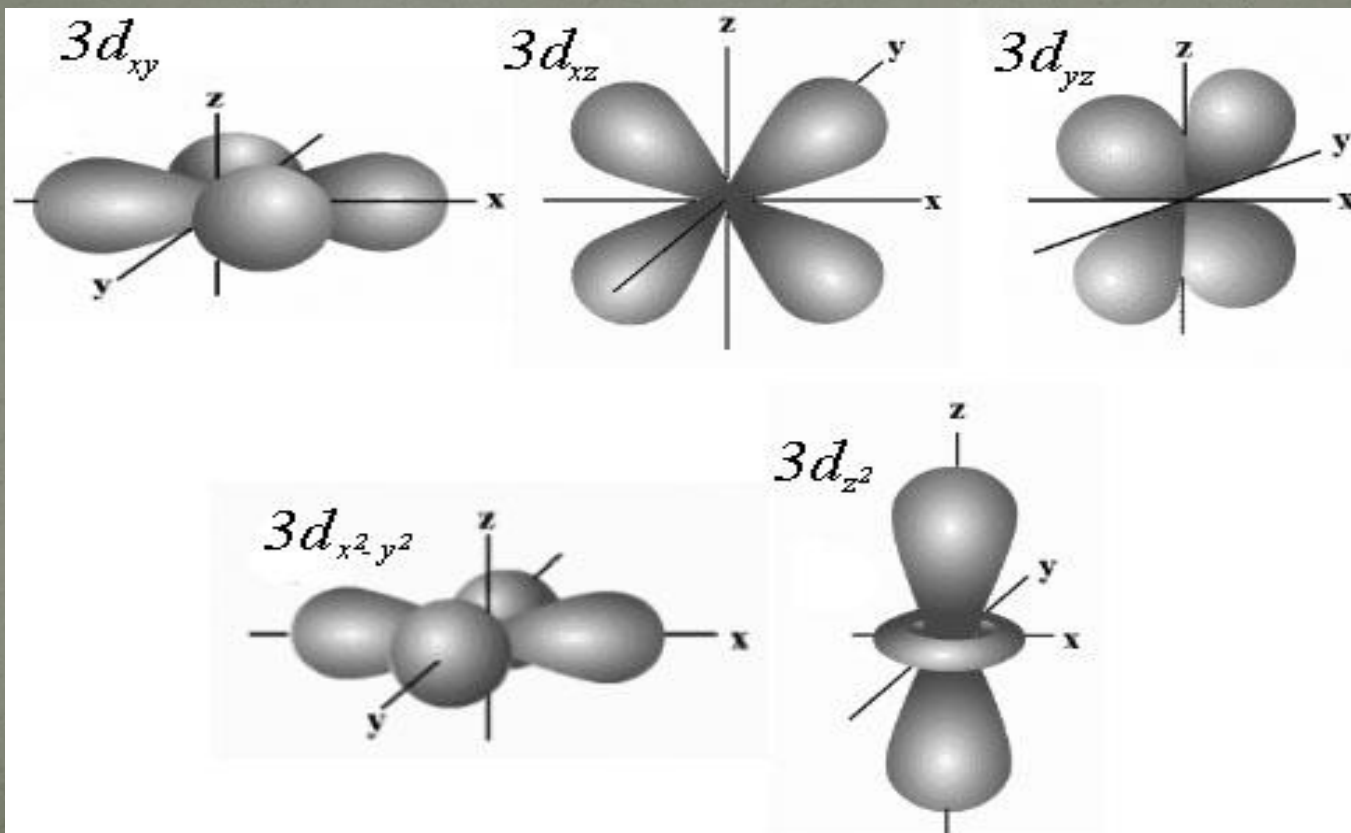
Электронное облако *p*- электронов

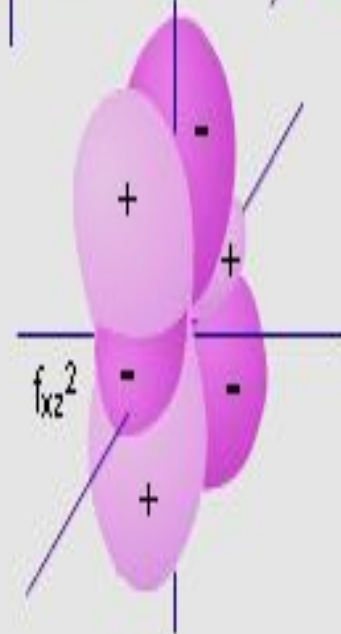
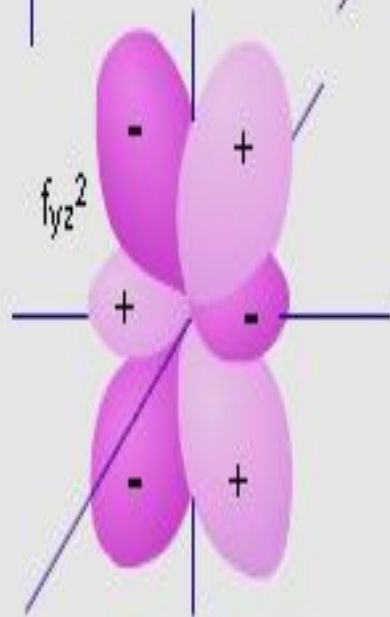
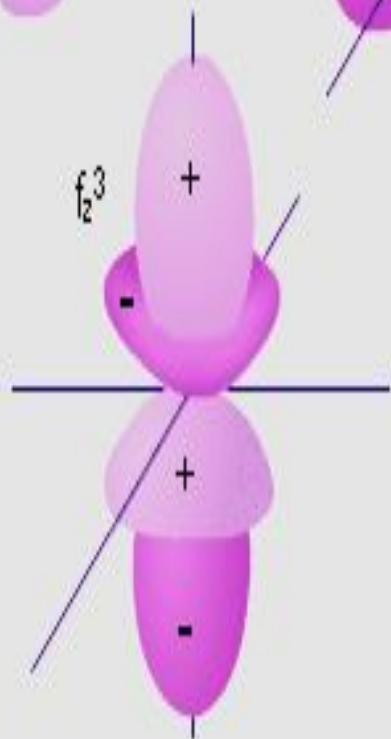
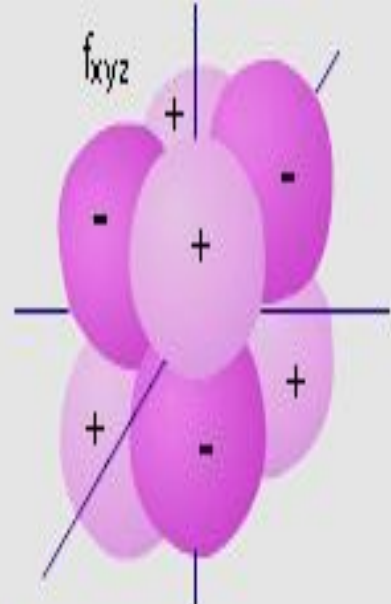
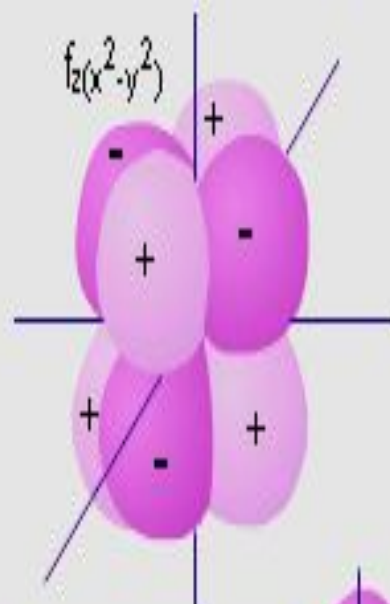
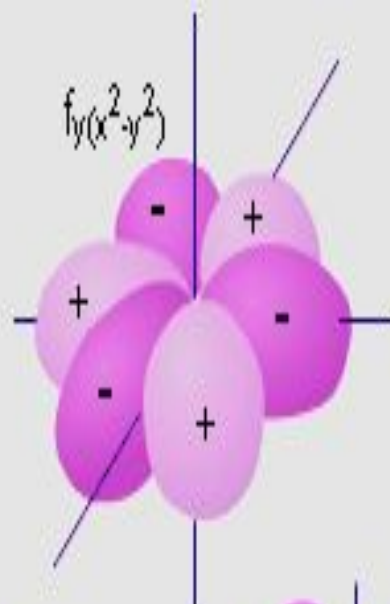
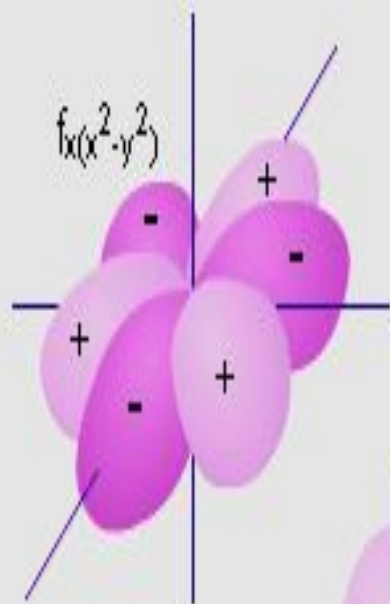
● $l = 1$ m -1 0 1



Для d -электронов возможны пять, а для f -электронов - семь вариантов пространственного расположения электронного облака

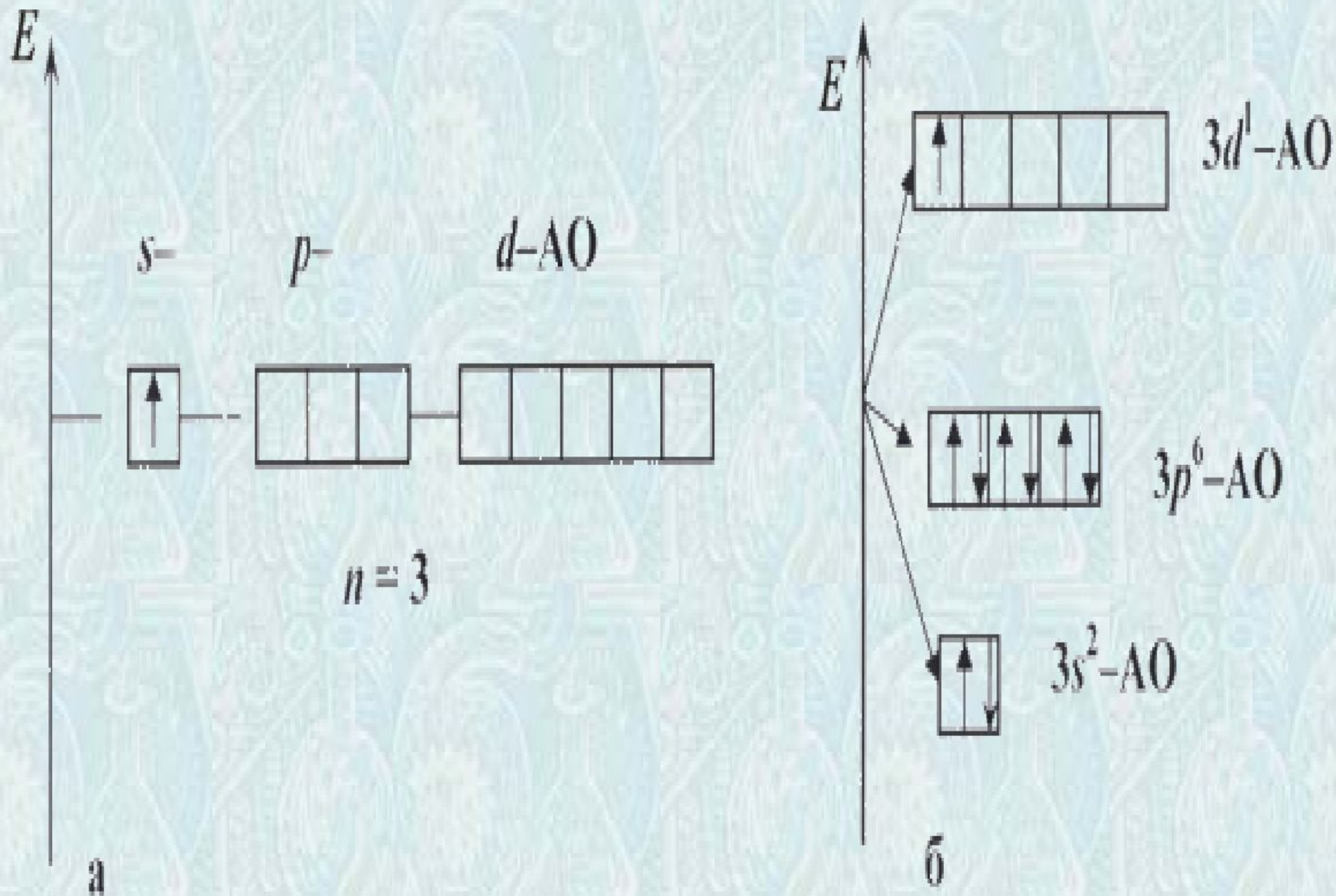
$l = m$ -2 -1 0 1 2





Многоэлектронные атомы

● Орбитали в многоэлектронных атомах не сильно отличаются от орбиталей атома. Главное отличие - некоторая сжатость орбиталей из-за большего заряда ядра. Кроме того, для многоэлектронных атомов найдено, что для каждого энергетического уровня (при данном значении главного квантового числа n) происходит расщепление на подуровни. Энергия электрона зависит уже не только от n , но и от орбитального квантового числа l . Она увеличивается в ряду s -, p -, d -, f -орбиталей.




Принцип минимума энергии определяет порядок заселения атомных орбиталей, имеющих различные энергии. Согласно принципу минимума энергии, электроны занимают в первую очередь орбитали, имеющие наименьшую энергию.

Энергия подуровней растет в ряду:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d..$$

В атоме калия последний девятнадцатый электрон может заселить либо $3d$ -, либо $4s$ -орбиталь. В соответствии с принципом минимума энергии, электрон занимает $4s$ -орбиталь, что подтверждается экспериментом.







Согласно **принципу Паули**, на любой орбитали может находиться не более двух электронов. Поэтому в атоме не должно быть двух электронов с одинаковыми четырьмя квантовыми числами (n, l, m_l, m_s).

Если обозначать спин $+1/2$ стрелкой, направленной вверх, а спин $-1/2$ - стрелкой, направленной вниз, то два электрона с противоположными (**антипараллельными**) спинами на одной орбитали можно схематически представить так: 

Третий электрон в атоме лития должен занимать орбиталь, следующую по энергии за самой низкой орбиталью, то есть $2s$ -орбиталь.

Согласно правилу **Гунда**, заселение орбиталей, относящихся к одному и тому же энергетическому подуровню, начинается одиночными электронами с параллельными спинами, и лишь после того, как одиночные электроны займут все орбитали, может происходить окончательное заселение орбиталей парами электронов с противоположными спинами.

Например, атом азота имеет три электрона, находящиеся на $2p$ -подуровне. При этом все три электрона должны иметь параллельные спины

n	l	АО	m_l	Энергетические подуровни	Максимальное число электронов на энергетическом уровне
1	0	1s	0		2
2	0	2s	0		8
	1	2p	-1, 0, 1		
3	0	3s	0		18
	1	3p	-1, 0, 1		
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2		

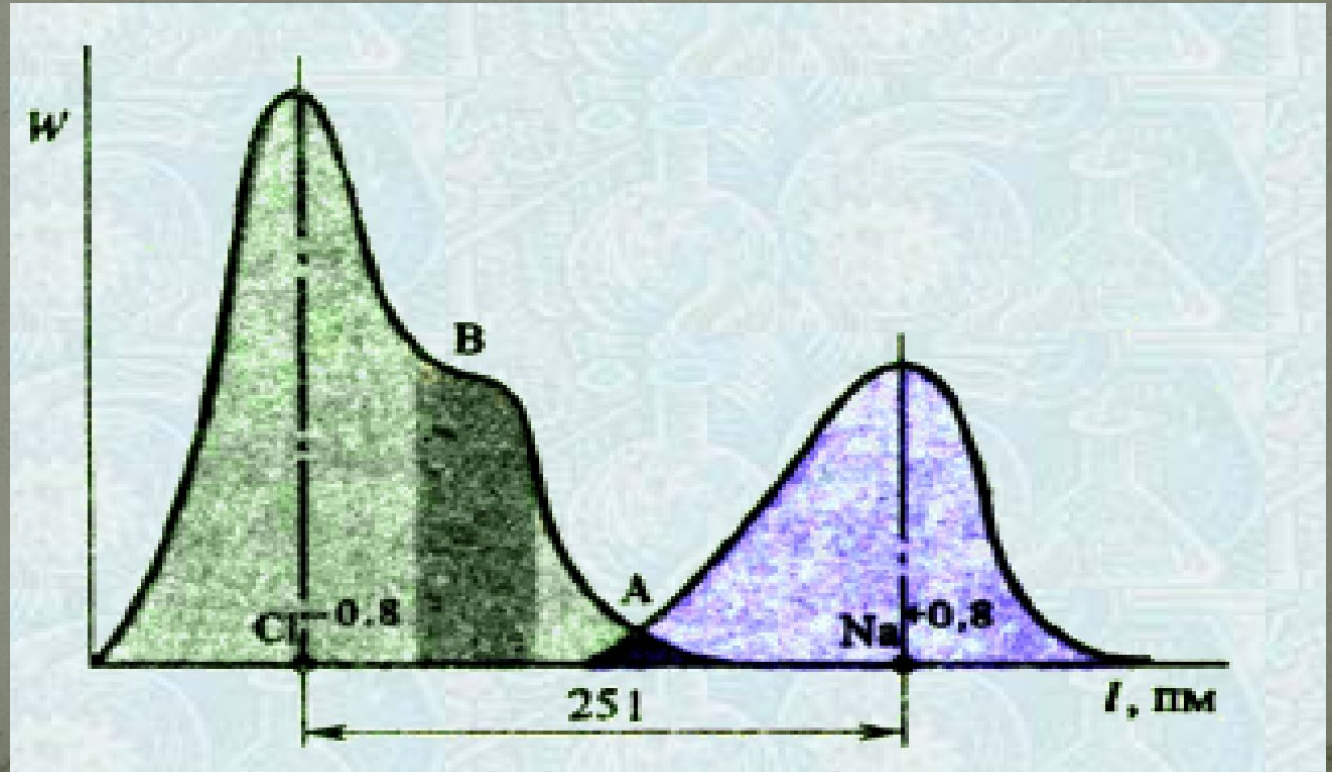
Химическая связь образуется за счет электростатического взаимодействия между заряженными частицами: катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. На некотором расстоянии эти силы уравновешивают друг друга, и образуется устойчивая химическая частица.

При образовании химической связи может произойти существенное перераспределение электронной плотности атомов в соединении по сравнению со свободными атомами.

В простой электростатической модели ионной связи используется понятие **ионных радиусов**.

Сумма радиусов соседних катиона и аниона должна равняться соответствующему межъядерному расстоянию:

$$r_0 = r_+ + r_-$$



При возникновении ионной связи между двумя свободными ионами энергия их притяжения определяется **законом Кулона**:

$$E(\text{прит.}) = q^+ q^- / (4\pi r \varepsilon),$$

При сближении ионов между ними возникают силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных облаков. $E = E(\text{прит.}) + E(\text{отт.})$

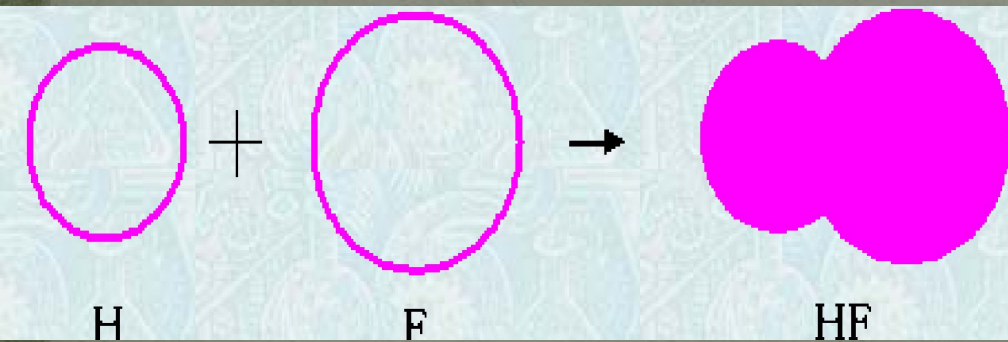
Ее значение проходит через минимум.

Координаты точки минимума отвечают равновесному расстоянию r_0 и равновесной энергии взаимодействия между ионами E_0 .

При образовании химической связи всегда происходит **сближение атомов** - расстояние между ними меньше, чем сумма радиусов изолированных атомов:

$$r(A-B) < r(A) + r(B)$$

Радиус атома водорода составляет 53 пм, атома фтора – 71 пм, а расстояние между ядрами атомов в молекуле HF равно 92 пм:



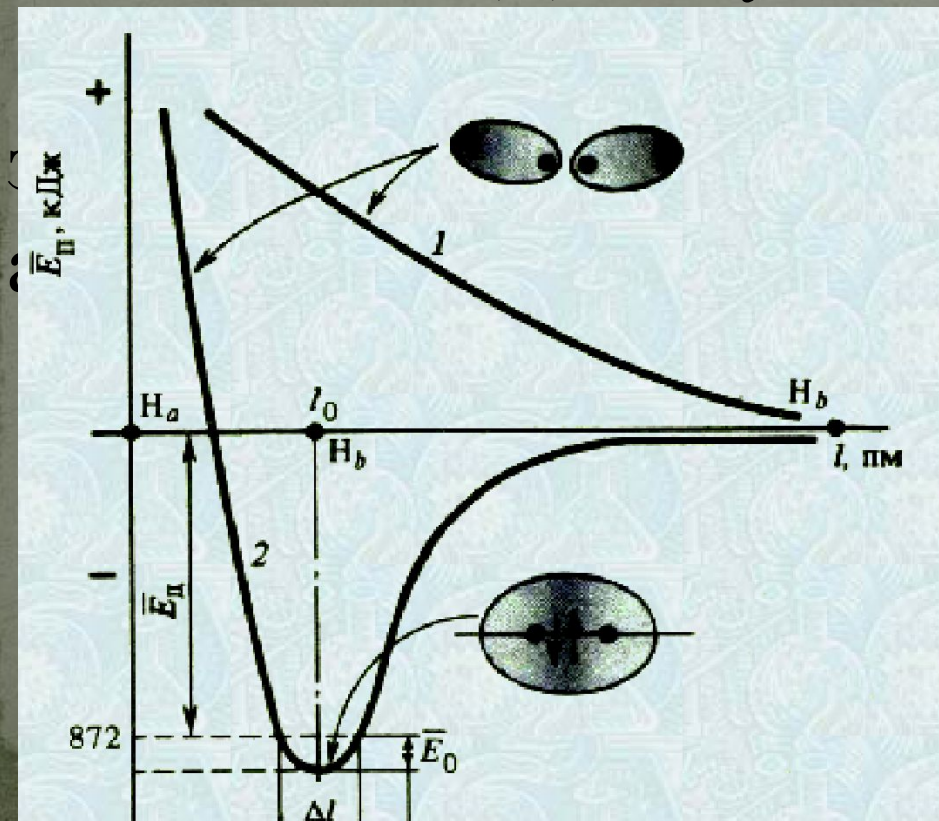
Связь	Длина (пм)	Связь	Длина (пм)
C-C	154	C-O	143
C=C	133	C=O	123
C≡C	131	C≡O	113

Если силы притяжения преобладают над силами отталкивания, потенциальная энергия взаимодействующих атомов понижается, в противном случае – повышается. На некотором расстоянии (равном длине связи r_0) эта энергия минимальна. Для двухатомных молекул энергия

лается как

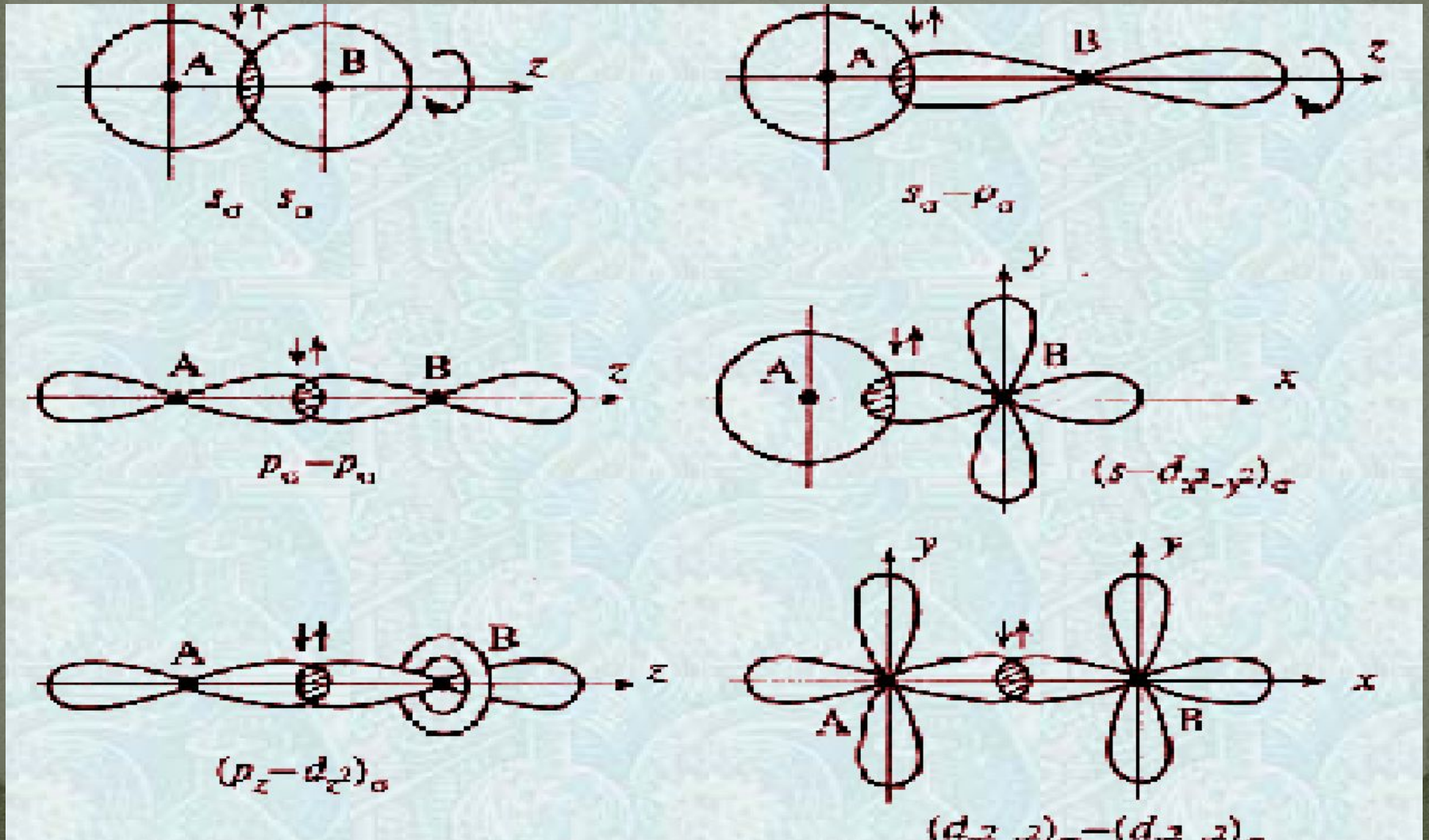
молекулы на

432 кДж.

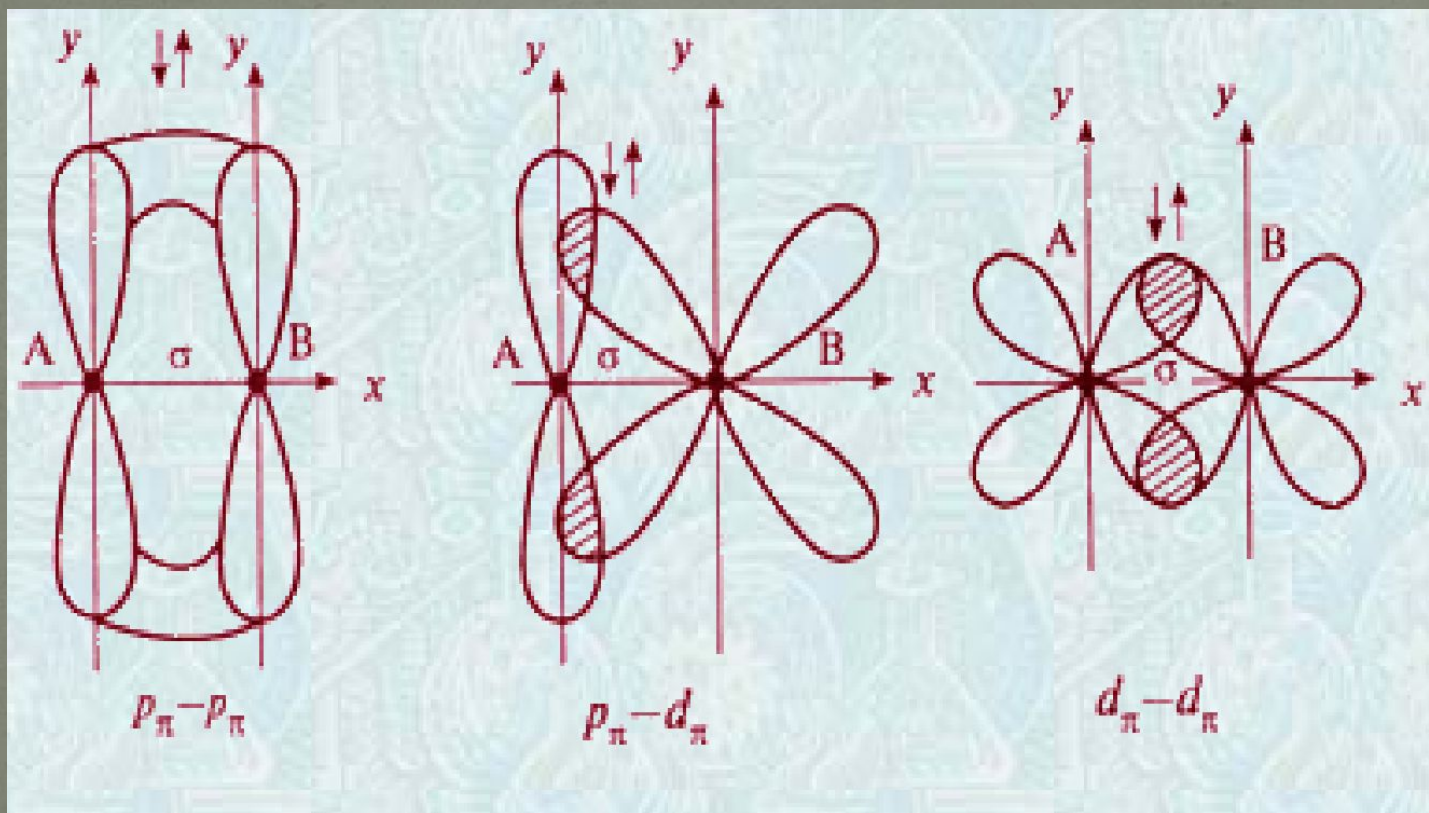


При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем **перекрывании орбиталей**, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрывания их атомных орбиталей.

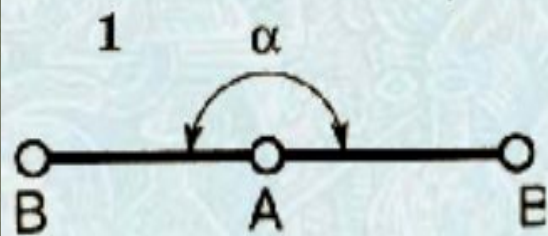
Перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию **σ -связей**



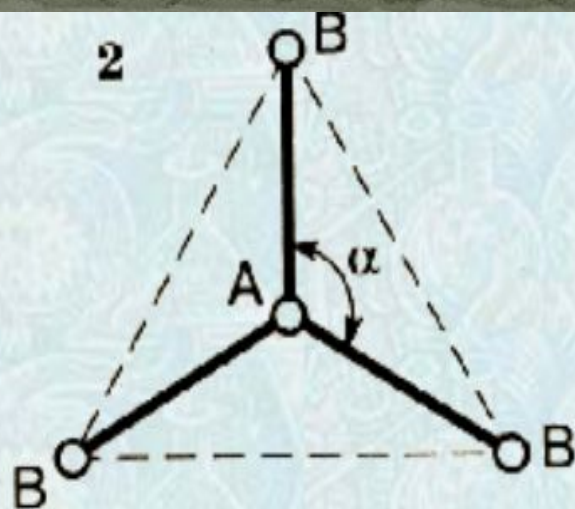
При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются **π -связи**.



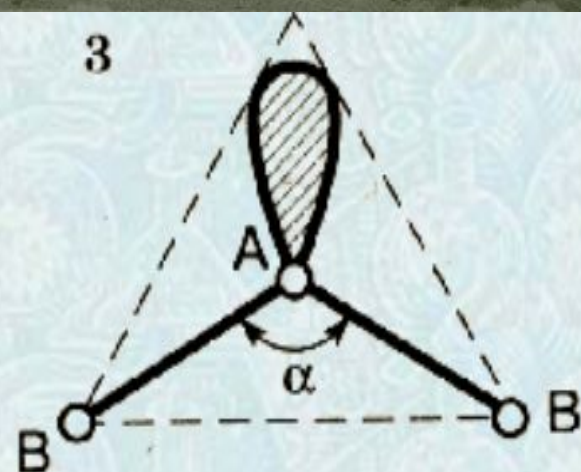
Гибридизация атомных орбиталей состоит в том, что электрон вблизи ядра связанного атома характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а комбинацией атомных орбиталей с одинаковым главным квантовым числом. В результате гибридизации появляются новые гибридные орбитали, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары (или неспаренные электроны) оказались максимально удаленными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания



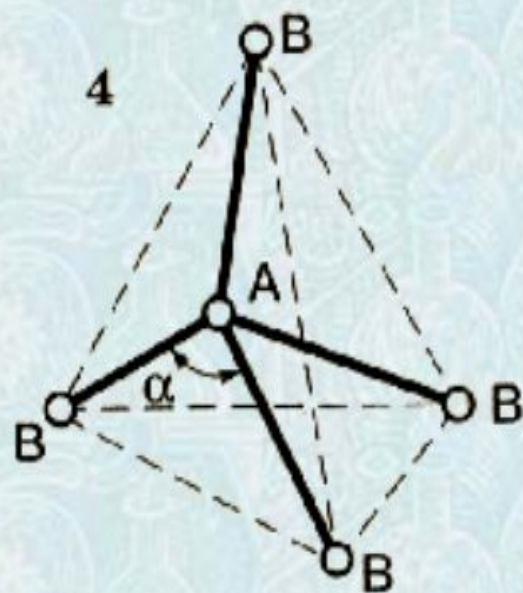
$AB_2 (sp)$



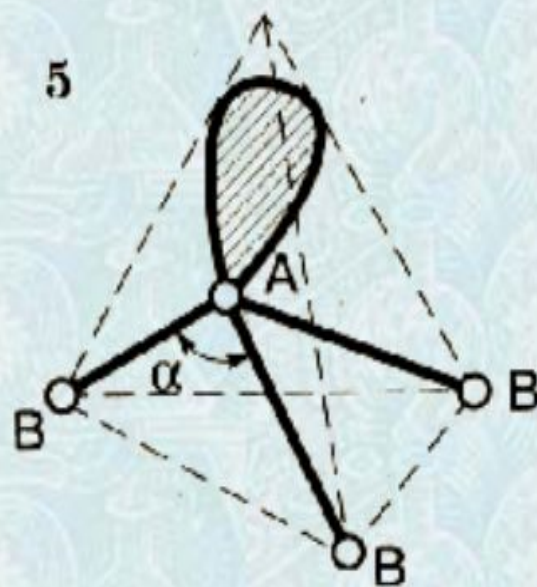
$AB_3 (sp^2)$



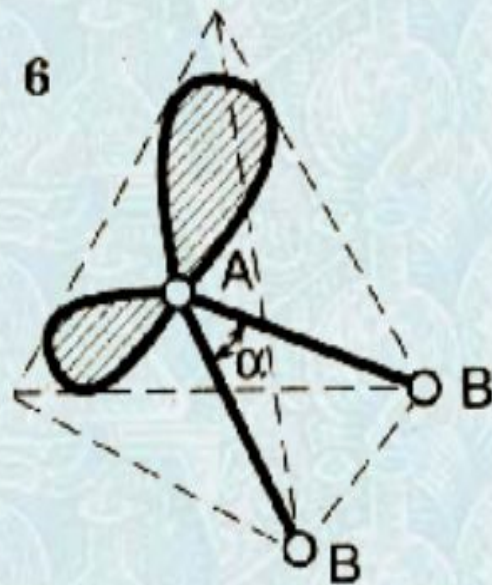
$:AB_2, \cdot AB_2 (sp^2)$



$AB_4 (sp^3)$



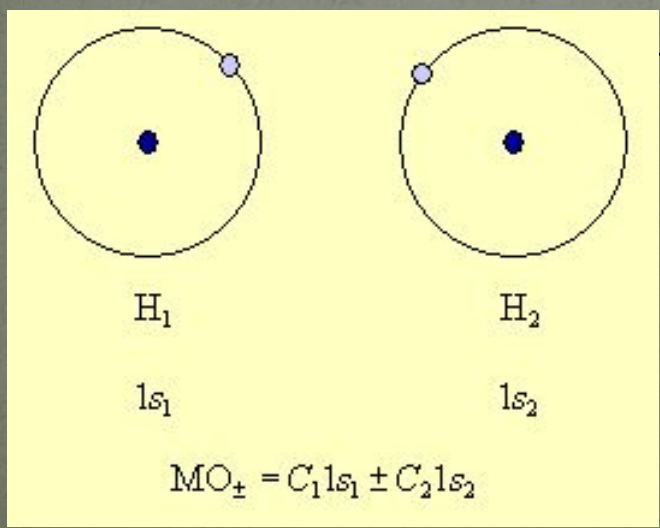
$:AB_5 (sp^3)$



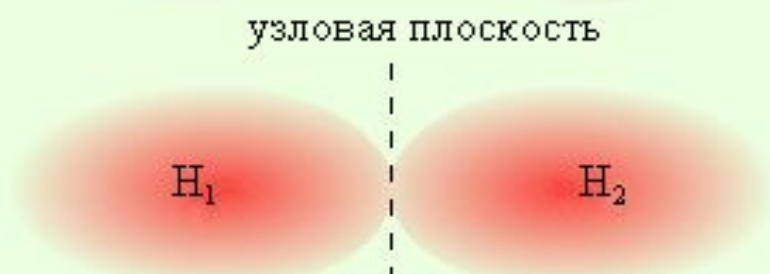
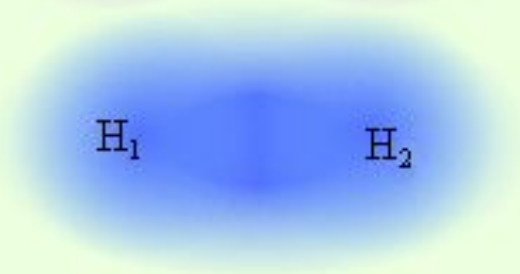
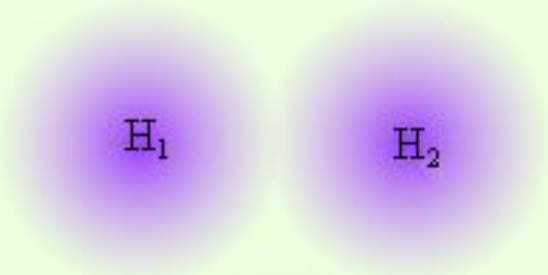
$::AB_4 (sp^3)$

● Метод молекулярных орбиталей (ММО)

● Каждую молекулярную орбиталь представляют в виде алгебраической суммы (линейной комбинации) атомных орбиталей. Например, в молекуле водорода в образовании МО могут участвовать только $1s$ атомные орбитали двух атомов водорода, которые дают две МО,

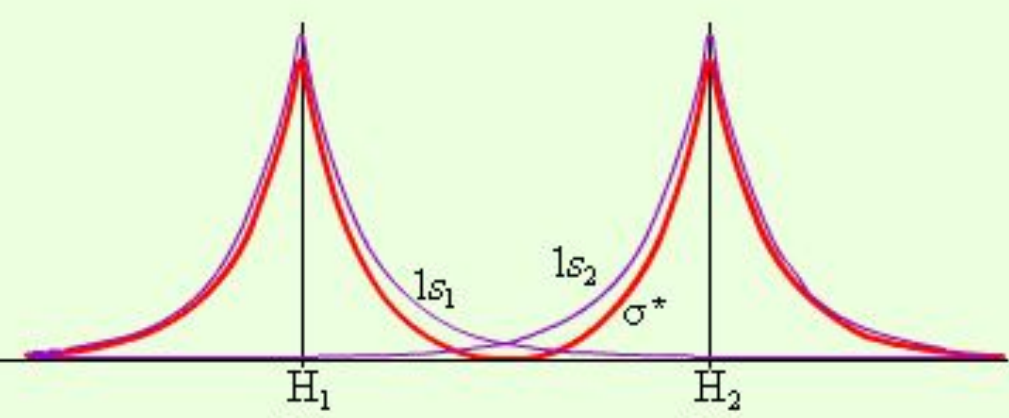
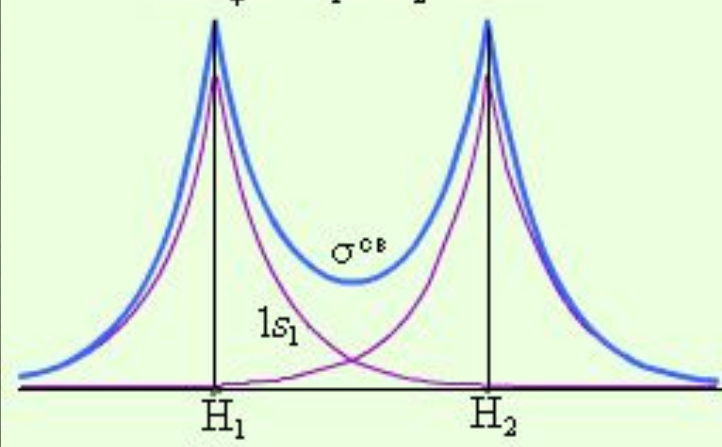


...иде собой сумму и атомных $1s_1$ и $1s_2$ — $1s_2$.

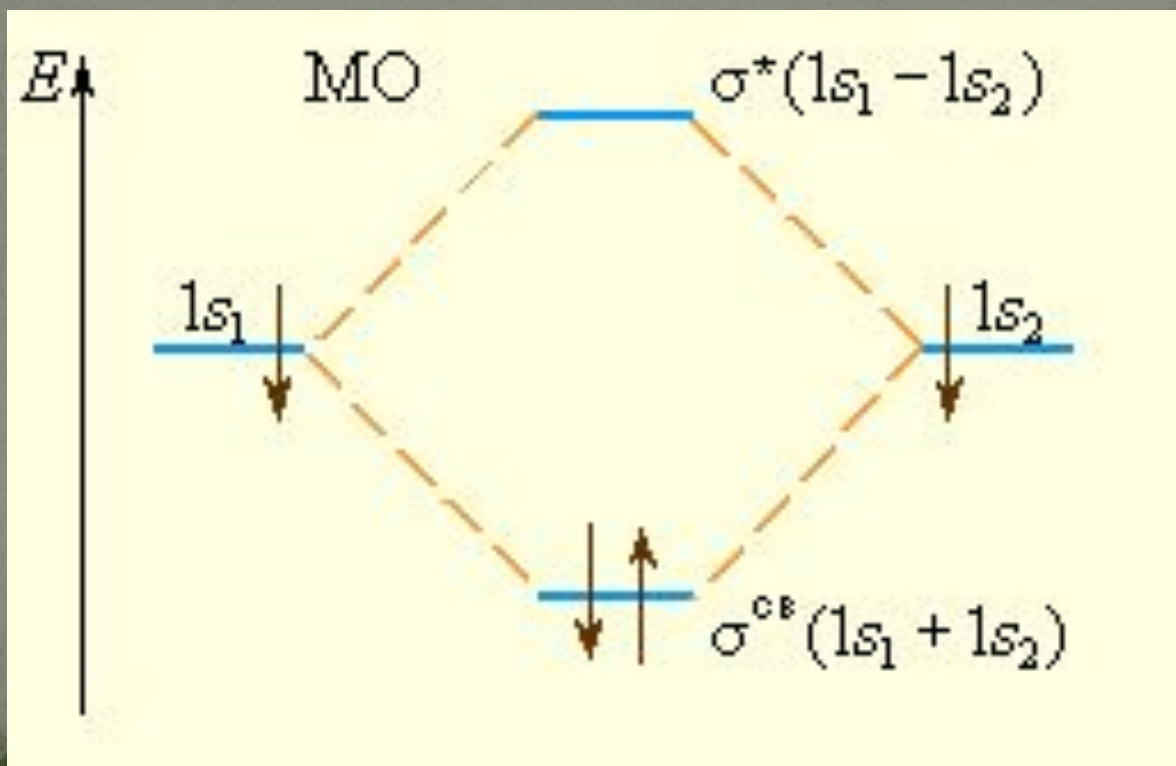


$$MO_+ = 1s_1 + 1s_2 = \sigma^{cb}$$

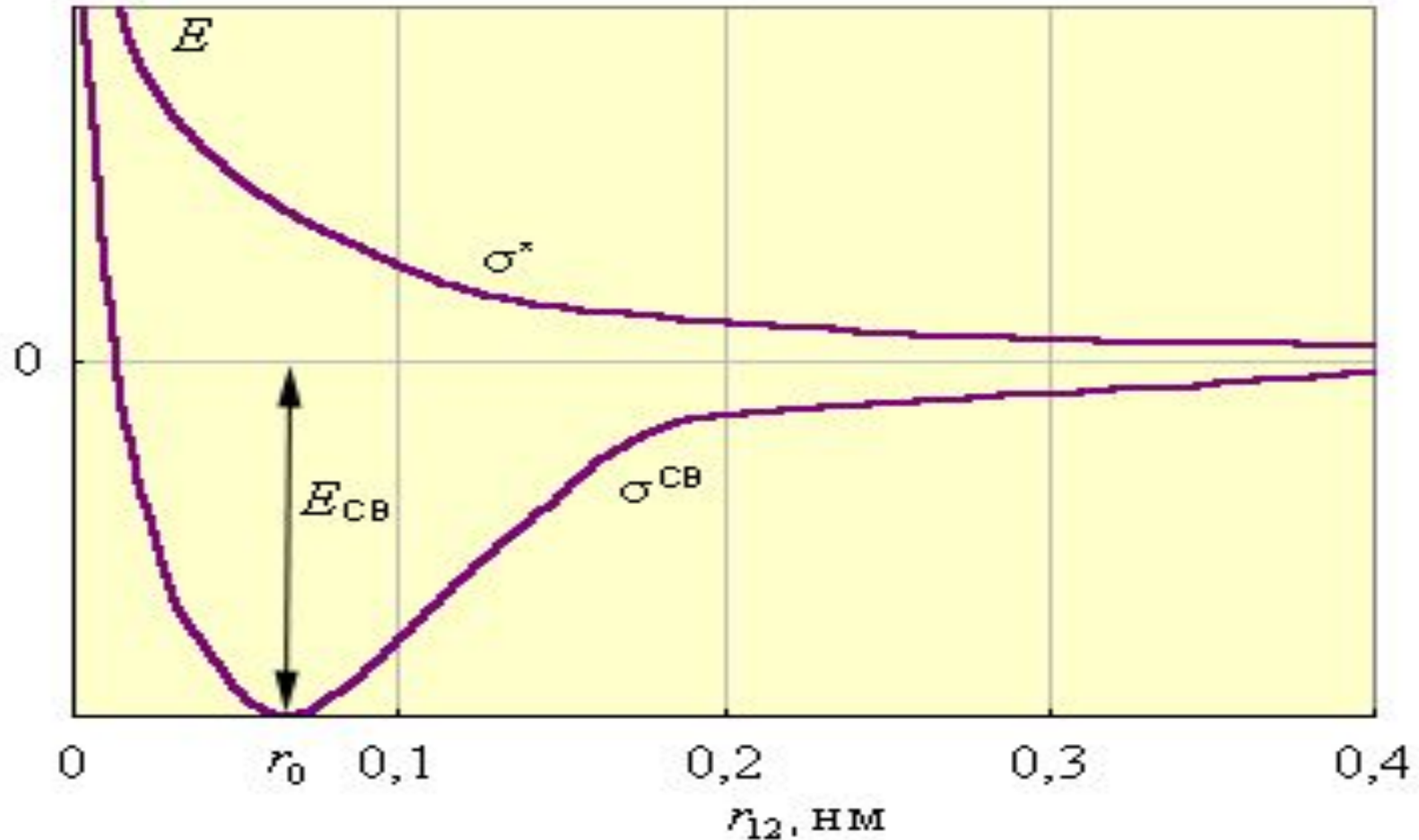
$$MO_- = 1s_1 - 1s_2 = \sigma^*$$



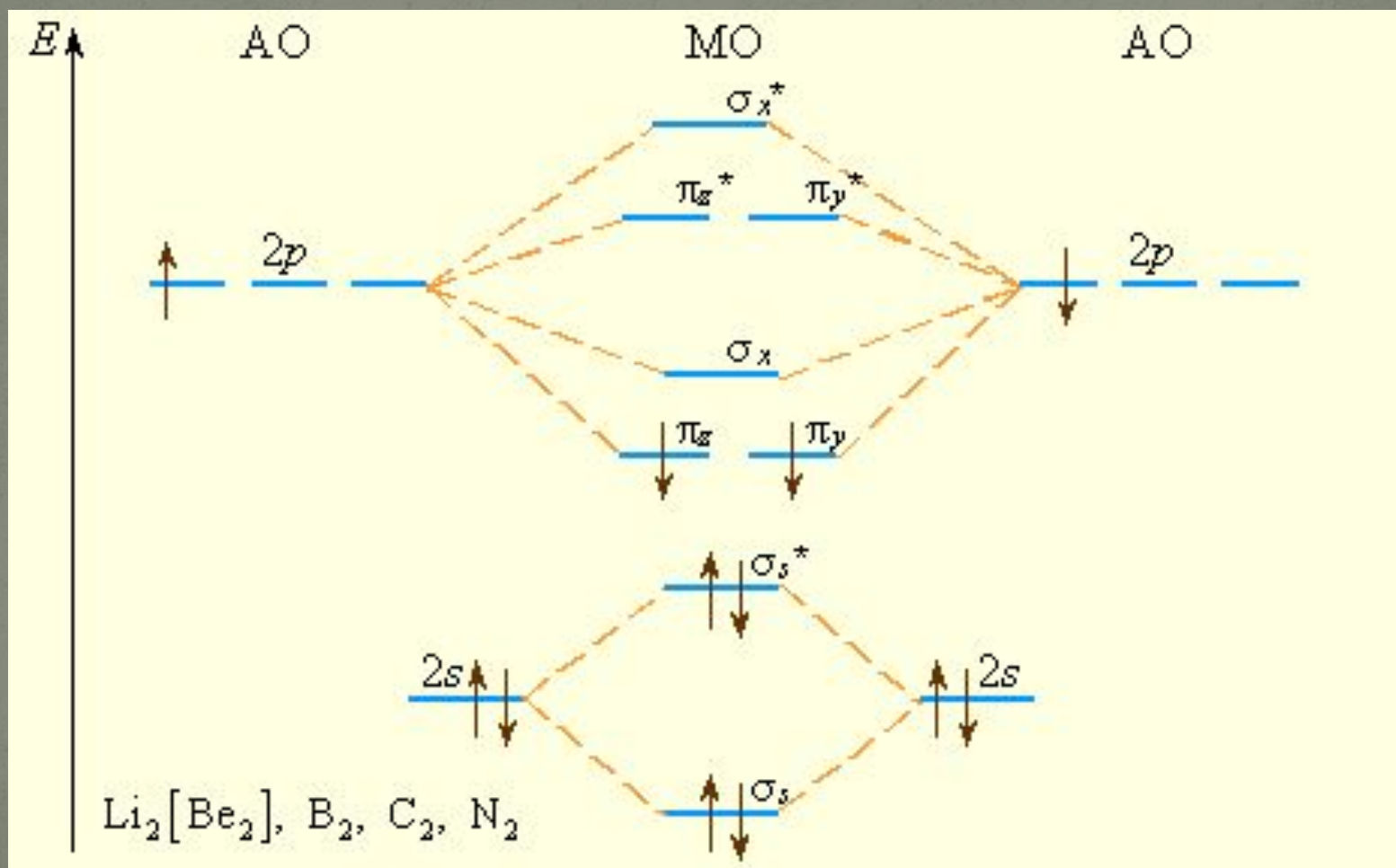
Состояния σ^{CB} и σ^* отвечают разным уровням энергии, причем молекулярная орбиталь σ^{CB} имеет более низкую энергию по сравнению с исходными АО двух невзаимодействующих атомов водорода $1s_1$ и $1s_2$.



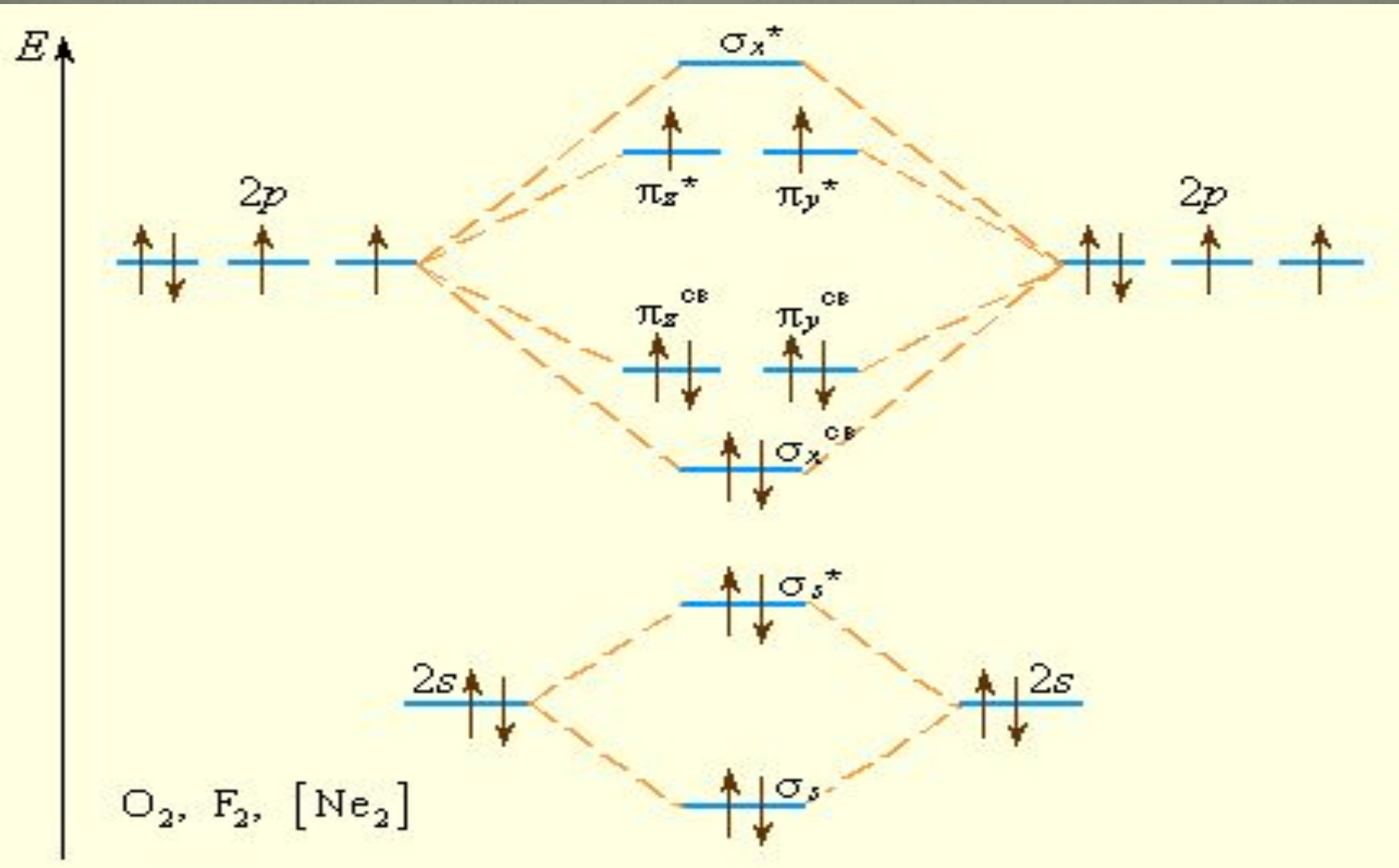
Энергии МО в H_2 в зависимости от межъядерного расстояния.



Уровни энергии МО элементов 2 периода
(начало периода). Заселение МО указано для
 B_2



Уровни энергии МО элементов 2 периода
(конец периода). Заселение МО указано для O_2



● Сравнительная характеристика ММО и МВС

● Оба квантовомеханических подхода к описанию химической связи – ММО и МВС – приближенны, ММО придает преувеличенное значение делокализации электрона в молекуле и основывается на одноэлектронных волновых функциях – молекулярных орбиталях. МВС преувеличивает роль локализации электронной плотности и основывается на том, что элементарная связь осуществляется только парой электронов между двумя атомами.