

Бірэлектронды атомның квантталуы

- Бірэлектронды атомдық жүйелер
- Шредингер теңдеуі және атомның квантталуы
- Атомның иондану энергиясы
- Бірэлектронды атомның кванттық сандары
- Энергия деңгейлерінің азғындалу дәрежесі
- Күйлердің белгіленуі
- Бірэлектронды атомдар спектрлерінің ядро заряды және массасына тәуелділігі

1. Атомдық жүйелердің ең қарапайымы - бірэлектрондық атомдар немесе сутегі тәрізді атомдар және жүйелер деп екі нүктелік массалардан тұратын, араларында электрлік тартылыс күштері әрекет ететін құрылымдарды айтады. Бұларға сутегі атомы тәрізді иондар (H , He^+ , Li^{++} , ...) және сутегі изотоптары, позитроний және мюондық атомдар, адрондық атомдар жатады.

2. Осындай жүйедегі электронның ядромен әсерлесуінің

потенциалдық энергиясы:
$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad U(\infty) = 0, \quad (1)$$

мұндағы $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Осы жағдайда Шредингер теңдеуі былай жазылады:

$$\Delta \psi + \left[E - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = 0 \quad (2)$$

Электрон қозғалатын өріс орталық - симметриялы, яғни тек r -ге тәуелді. Сондықтан (2) теңдеуін шешу r, ϑ, φ сфералық координаттар жүйесінде жүргізіледі. Сонда Δ Лаплас операторы мына түрде жазылады:

$$\Delta \psi = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) \right] \quad (3)$$

(2) теңдеуін шешу айнымалыларды ажырату әдісімен ψ - функцияға қойылатын табиғи талаптарды (бір мәнділік, шектелгендік, үздіксіздік) ескеріп жүргізіледі. Шешу барысында

осы талаптарды E энергияның кез-келген оң мәндерінде, ал E мәндерінің теріс аймағында E -нің тек дискретті мәндерінде ғана, атап айтқанда, егер

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ эВ}, n = 1, 2, \dots \quad (4)$$

болғанда ғана қанағаттандыруға болатыны анықталады. $E < 0$ жағдай электронның байланысқан күйлеріне (атомдағы электрон) сәйкес келеді.

Сонымен, Шредингер тендеуін бірізді шешуден $E < 0$ жағдайда энергетикалық деңгейлер үшін (4) формула алынады, яғни $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ дискретті энергия мәндері алынады. Мүмкін болатын энергиясы ең кіші ең төменгі E_1 деңгей **негізгі**, ал барлық қалғандары ($E_n > E_1$ $n=2,3,\dots$) – **қозған деңгейлер** болады. $E < 0$ болғанда электронның қозғалысы байланысқан болып табылады. Электрон гиперболалық потенциалдық шұңқыр ішінде болады. n бас кванттық сан өскен сайын энергетикалық деңгейлер бір-біріне жақындай түсіп тығызырақ орналасады, $n = \infty$ -де $E_\infty = 0$ болады. $E > 0$ болғанда электронның қозғалысы байланыспаған, еркін қозғалыс болады; $E > 0$ үздіксіз спектр аймағы ионданған атомға сәйкес келеді.

3. Атомның иондану энергиясы. Негізгі күйде тұрған электронды атомнан жұлып шығару үшін қажетті энергия.

$$E_i = 13,6 \text{ эВ. Сутегі атомы}$$

($Z=1$) үшін $E_i=13,6$ эВ.

4. Кванттық сандар. Шредингер тендеуінің меншікті функциялары, яғни ψ -функциялар, n, l, m_e -үш бүтін санды параметрлермен анықталады

$$\psi_{nlm_e} = R_{nl}(r) Y_{lm_e}(\theta, \phi) \quad (5)$$

мұндағы n - бас кванттық сан, l - орбиталық, m_e - магниттік кванттық сан деп аталады.

Бас кванттық сан n мәні энергетикалық деңгейдің нөмірімен дәл келеді, атомдағы электронның E_n энергиясын анықтайды және тек бүтін оң мәндер қабылдайды: $n=1,2,3,\dots$

Орбиталық кванттық сан l . Шредингер теңдеуінің шешіміне сәйкес электронның импульс моментінің модулі (механикалық орбиталық момент) мына өрнекпен анықталады:

$$L_e = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (6)$$

L_e тек дискретті мәндер қабылдай алады, яғни квантталады, l -орбиталық кванттық сан берілген n жағдайында барлығы n мән қабылдайды: $l=0,1,2,\dots,n-1$.

Орбиталық магниттік кванттық сан m_l . l берілгенде $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ бүтін мәндер қабылдайды; m_l Шредингер теңдеуінің шешіміне сәйкес электронның орбиталық импульс моментінің қайсыбір Z бағытына, мысалы, сыртқы магнит өрісінің бағытына, проекциясын

$$L_{LZ} = \hbar m_l \quad (7)$$

анықтайды, және атомдағы электронның орбиталық импульс моментінің векторы кеңістікте квантталып $2l+1$ әр түрлі бағдарлана алады (m_l барлығы $2l+1$ әр түрлі мән қабылдайды).

5. Энергия деңгейлерінің азғындалу дәрежесі. Электрон энергиясы n бас кванттық санға ғана тәуелді, бірақ әрбір E_n мәніне (E_1 – ден басқа) l және m_l мәндерімен өзгеше болатын бірнеше ψ_{nlm_l} меншікті функциялар сәйкес келеді. Сондықтан сутегі атомы және сутегі тәрізді иондар бірнеше әр түрлі күйлерде тұрғанымен, энергиясы бірдей бола алады. Бұл электрон бірнеше әр түрлі күйлерде тұрып, энергия мәні бірдей бола алатындығын көрсетеді. Мысалы, E_2 энергияға ($n=2$) ψ_{200} , ψ_{21-1} , ψ_{210} , ψ_{211} төрт күй ие. Энергиялары бірдей күйлер **азғындалған**, ал E_n нақты энергия мәні бар әр түрлі күйлердің саны осы энергетикалық деңгейдің **азғындалу дәрежесі** деп аталады.

Бір электронды атомның n -і деңгейінің азғындалу дәрежесін l -дің және m_l -дің мүмкін мәндерінің санын ескеріп

анықтауға болады. l кванттық санының n мәндерінің әрқайсысына m_l -дің $(2l + 1)$ мәні сәйкес келеді. Сондықтан берілген n үшін әр түрлі күйлердің толық N саны

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n + 1) = n^2 \quad (8)$$

болады. Демек, бірлектронды атомның n -і энергетикалық деңгейінің азғындалу дәрежесі n^2 -қа тең.

Электронның меншікті моменті (спині) болатындықтан осы санды екі еселеу керек (спиндік магниттік кванттық санының $m_s=1/2, -1/2$ екі мәніне сәйкес). Сонымен n -і энергетикалық деңгейдің азғындалу дәрежесі $N=2n^2$ болады.

6. Күйлердің белгіленуі. Атомдағы электронның әр түрлі күйлерін l орбиталық кванттық санының мәніне байланысты латын альфавитінің кіші әріптерімен белгілеу қабылданған:

l кванттық саны	0	1	2	3	4	5
Күй белгісі	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

n бас кванттық сан мәні берілген l күй белгісінің алдына көрсетіледі:

$$1s; 2s; 2p; 3s, 3p, 3d; \dots \quad (10)$$

Сұрыптау ережелері: атомдағы электрондардың электромагниттік сәулені (жарықты) шығаруы және жұтуымен байланысты мүмкін болатын кванттық ауысуларын шектейтін ережелер: **l орбиталық кванттық сан бойынша:** $\Delta l = \pm 1$, яғни орбиталық кванттық сан 1-ге өзгертін ауысулар ғана мүмкін болады.

m_l магниттік кванттық сан бойынша: $\Delta m_l = 0, \pm 1$, яғни осы шарт орындалатын ауысулар ғана мүмкін болады.

Сутегі атомының энергетикалық спектрі. Егер берілген n -ге сәйкес келетін мүмкін болатын күйлердің санын және орбиталық кванттық сан үшін сұрыптау ережесін ескеретін болсақ, онда сутегі атомы спектрін Бор теориясымен салыстырғанда нақтылай түсуге болады.

Шығару спектрі (спектрлік сызықтар)

Серия	Тиісті ауысулар
Лайман	$np \rightarrow 1s \quad (n=2,3,\dots)$
Бальмер	$np \rightarrow 2s, \quad ns \rightarrow 2p,$ $nd \rightarrow 2p \quad (n=3,4,\dots)$
және т.т.	

Жұтылу спектрі. Қалыпты жағдайда жұтатын атом негізгі күйде тұрады, сондықтан жұтылу спектрі $1s \rightarrow np \quad (n=2,3,\dots)$ ауысуларына сай келетін сызықтардан (Лайман сериясы) тұрады.

7. Бір электронды атомдар спектрінің Z ядро зарядына және M массасына тәуелділігі. Бірэлектронды атомның энергия деңгейлері мен спектрлік сызықтары үшін формулалар мына түрде жазылады:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_1 < n_2, \quad (11)$$

$$E_n = -2\pi^2 m_e \left(\frac{Z}{n} \right)^2 E_0$$

(4а)

мұндағы
$$R = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \quad (12)$$

(4а)-дан изоэлектрондық қатар (H, He⁺, Li⁺⁺,...) деңгейлерінің энергия мәндері осыған сәйкес E_i иондану энергиялары Z^2 –қа пропорционал өсетіндігі көрінеді

	H	He ⁺	Li ⁺⁺	Be ⁺⁺⁺
$E_i, \text{эВ}$	13,56	54,40	122,42	217,66

(11)-ге сәйкес сутегі тәрізді иондардың спектрлік сериялары сутегі атомы спектрлік серияларына ұқсас, тек қысқа толқындық аймаққа ығысқан болады. (12)-ге сәйкес R мәні әр түрлі элементтер үшін де, бір элементтің изотоптары үшін де біршама өзгеше болады.

Ядро массасы шексіз үлкен ($M \gg m$) ядро үшін Ридберг тұрақтысының сандық мәні

$$R_H = 10973731 \text{ см}^{-1},$$

ал ядросы протон болатын сутегі атомы үшін ол шамамен 60 см^{-1} кіші мәнге тең

$$R_{\text{H}} = 10967759 \text{ см}^{-1}.$$

Басқа бірэлектронды атомдар үшін Ридберг тұрақтысы R_{∞} -ге қарағанда кіші, R_H -қа қарағанда үлкен болады. Мәселен, дейтерий және He^+ гелий ионы үшін

$$R_D = 10973706 \text{ см}^{-1}, R_{\text{He}} = 10973731 \text{ см}^{-1}.$$

Бұлардың айырмашылығы үлкен емес, шамамен оң мыңдық бөлігіндей, яғни 0,01%. Дегенмен осы айырмашылықтар бұлардың бақылануы ғана емес, өлшенуі үшін де жеткілікті болады.

Сұрақтар

1. Бірэлектронды атомдық жүйені қарастыру үшін сфералық координаттар жүйесі неліктен ең қолайлы жүйе болып табылады?
2. Шредингер теңдеуінің шешімі беретін нәтижелер мен Бор теориясы нәтижелерінің ұқсастығы мен айырмашылығы неде?
3. Егер n , ℓ , m_ℓ кванттық сандары белгілі болса, онда атомдағы электрон үшін қандай шамалар анықталған болады?
4. $n=3$ -ке сәйкес келетін энергетикалық деңгейдің азғындалу дәрежесі неге тең?
5. 1) $n=3$, $\ell=0, 1, 2$; 2) $n=4$, $\ell=2$; 3) $n=2$, $\ell=1$ күйлеріндегі электрондарды символдық белгілеп көрсетіңіз.
6. $n=4$ үшін қанша әр түрлі толқындық функция болады?