

ЕРМОЛЕНКО И.Ю.

ЛЕКЦІЯ 5.1



ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

- Волны де Бройля
- Соотношение неопределенностей
Гейзенберга
- Уравнение Шредингера
- Принцип суперпозиции
- Распределение электронов в атоме



Левкіпп

(приблизно 500 – 440 рр. до н.е.)



Демокріт

(приблизно 460 – 370 роки до н.е.)

Атом – система, що складається з рухомих мікрочастинок

Ядро – фундаментальна частина атома, яка визначає його природу

Електронна будова – обумовлює хімічні властивості атома і тип хімічного зв'язку

Развитие представлений о строении атома

1808 – Атомистическая теория Дальтона



Джон Дальтон
(1766-1844)

- Все вещества состоят из чрезвычайно мелких частиц – атомов.
- Атомы одного элемента имеют одинаковые свойства, а разных элементов – различаются по свойствам.
- Соединения образуются из атомов разных элементов в строго определенных пропорциях.

! Ввел понятие атомного веса.

! Отрицал существование молекул у простых веществ:

«простые в-ва состоят только из атомов, сложные – из «сложных» атомов».

! Считал, что «Атом неделим, вечен и неразрушим»

Развитие представлений о строении атома

1853 – Вильям Крукс	– открытие катодных лучей
1887 – Г. Герц	} открытие и изучение фотоэффекта
1890 – А.Г. Столетов	
1891 – Д.Д. Стони	– вводит понятие электрона
1895 – В. Рентген	– открытие X-лучей
1897 – Томсон	– определил массу электрона
1896 – А.А. Беккерель	} открытие радиоактивности различных элементов (α , β , γ -излучение)
1898 – Пьер Кюри	
Мария Склодовская	
1899 – Дебьерн	
1901 – Гофман	
Штраус	

***! Целый ряд экспериментальных открытий
нуждались в теоретической интерпретации***



Развитие представлений о строении атома

1900 – Гипотеза Планка (Нобелевская премия 1918 года)

Свет излучается и поглощается отдельными порциями – квантами. Каждая порция-квант имеет энергию E , пропорциональную частоте излучения:

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\hbar = h / 2\pi$$

h – постоянная Планка

\hbar – рационализированная постоянная Планка

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

$$\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$



*Макс Планк
(1858-1947)*



Развитие представлений о строении атома

Корпускулярно-волновой дуализм света

Квант (от латинского quantum – «сколько») – наименьшая порция электромагнитного излучения.

Фотон – элементарная частица электромагнитного поля, характеризующая квант света, не имеющая массы покоя электрического заряда, но обладающая энергией и импульсом

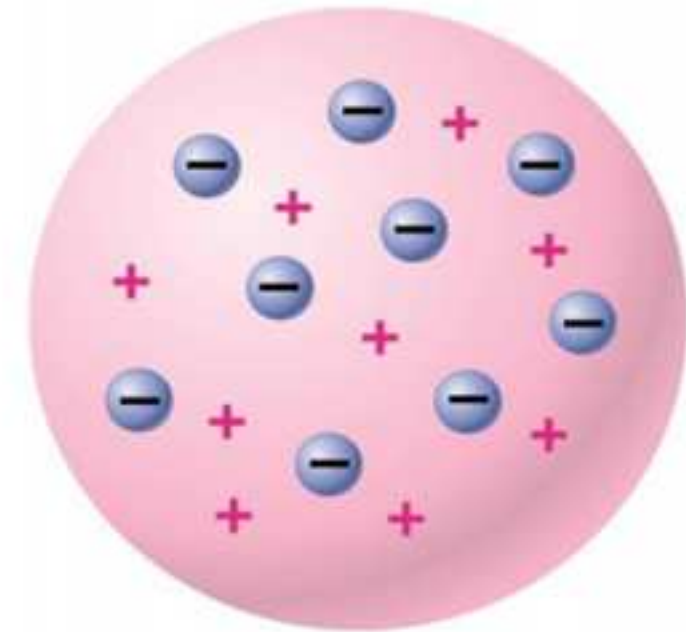


Развитие представлений о строении атома

1904 - Модель атома Томсона - «пудинг с изюмом»



Джозеф Джон
Томсон
(1856-1940)



- Атом имеет форму шара радиусом 10^{-10} м.
- Положительный заряд распределен по всему объему, отрицательно заряженные электроны находятся внутри него.
- Положительный и отрицательный заряды компенсируют друг друга.
В целом *атом электронейтрален!*

Развитие представлений о строении атома

1911 - Планетарная модель атома Резерфорда



Ernest Резерфорд
(1871-1937)

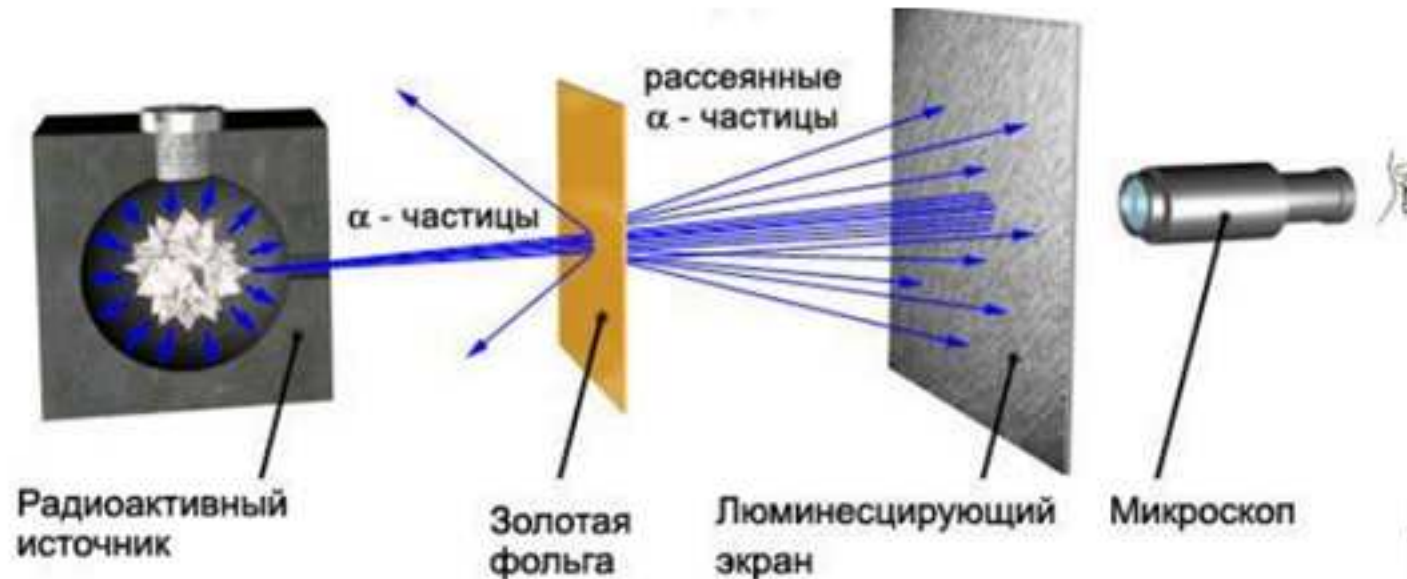
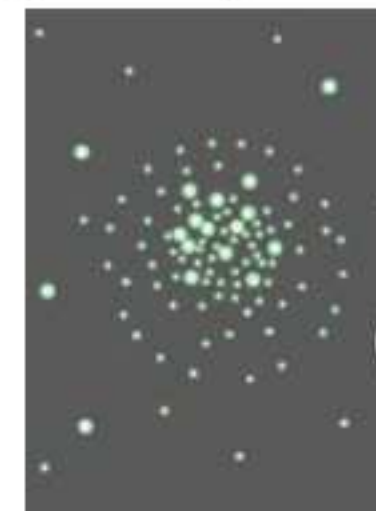


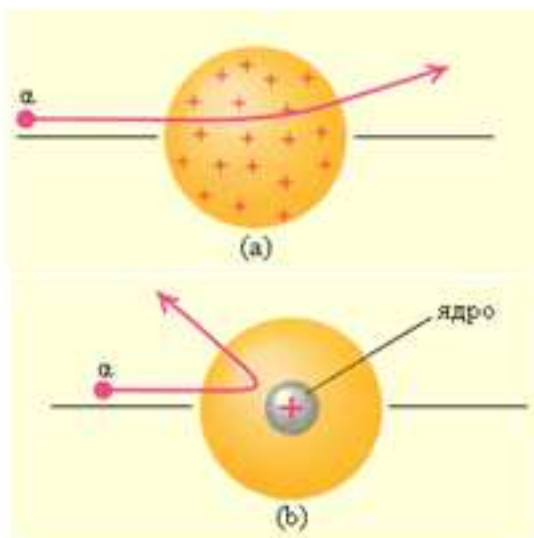
Фото люминесцирующего экрана



без золотой фольги
в потоке α -частиц

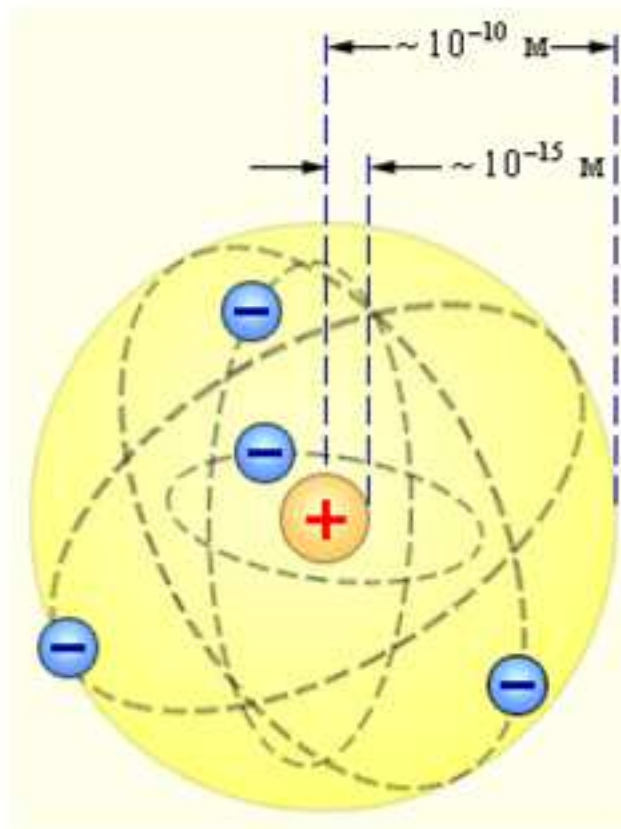


при внесении золотой
фольги в поток α -частиц



Развитие представлений о строении атома

Положения планетарной модели атома Резерфорда:



1. Атомы химических элементов имеют сложное внутреннее строение.
2. В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее незначительную часть пространства в середине атома.
3. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в ядре атома (масса электрона равна $1/1823$ а.е.м.).
4. Вокруг ядра по замкнутым орбитам движутся электроны. Их количество равно заряду ядра.

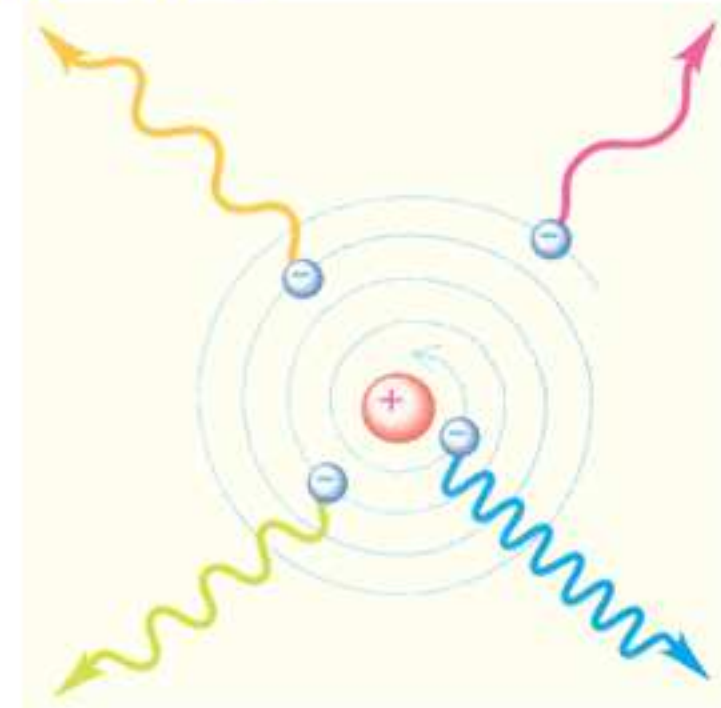
Атом – электронейтрален!

Развитие представлений о строении атома

Противоречия модели атома Резерфорда

1. Не объясняла устойчивость атома

Электрон движется по орбите с центростремительным ускорением и, по законам электродинамики, должен излучать электромагнитные волны, т.е. терять свою энергию.



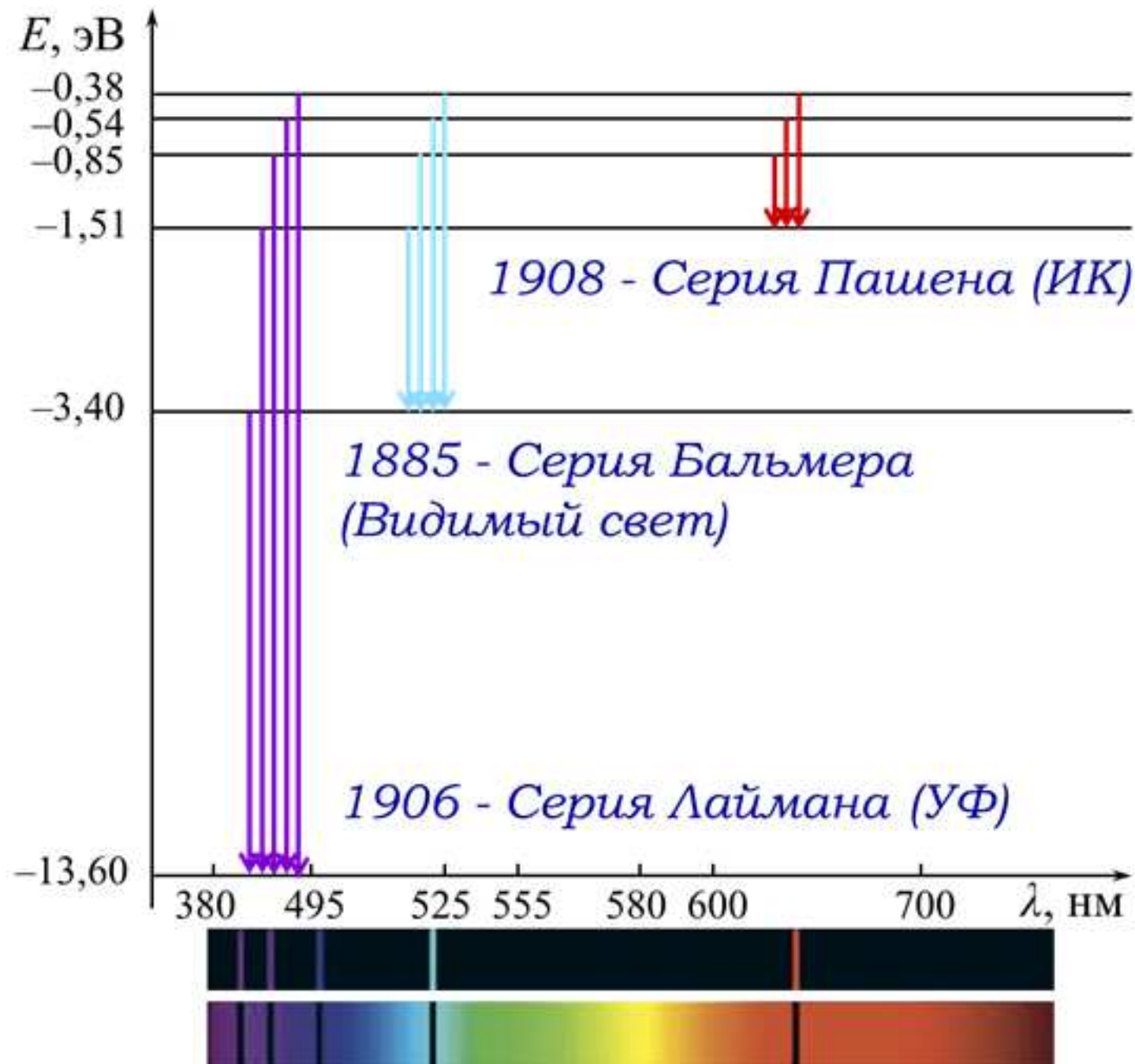
Электрон, находящийся на орбите с радиусом $r = 10^{-10}$ м, через 10^{-10} с упадет на ядро!

Атом Резерфорда не может быть устойчив!

Развитие представлений о строении атома

Противоречия модели атома Резерфорда

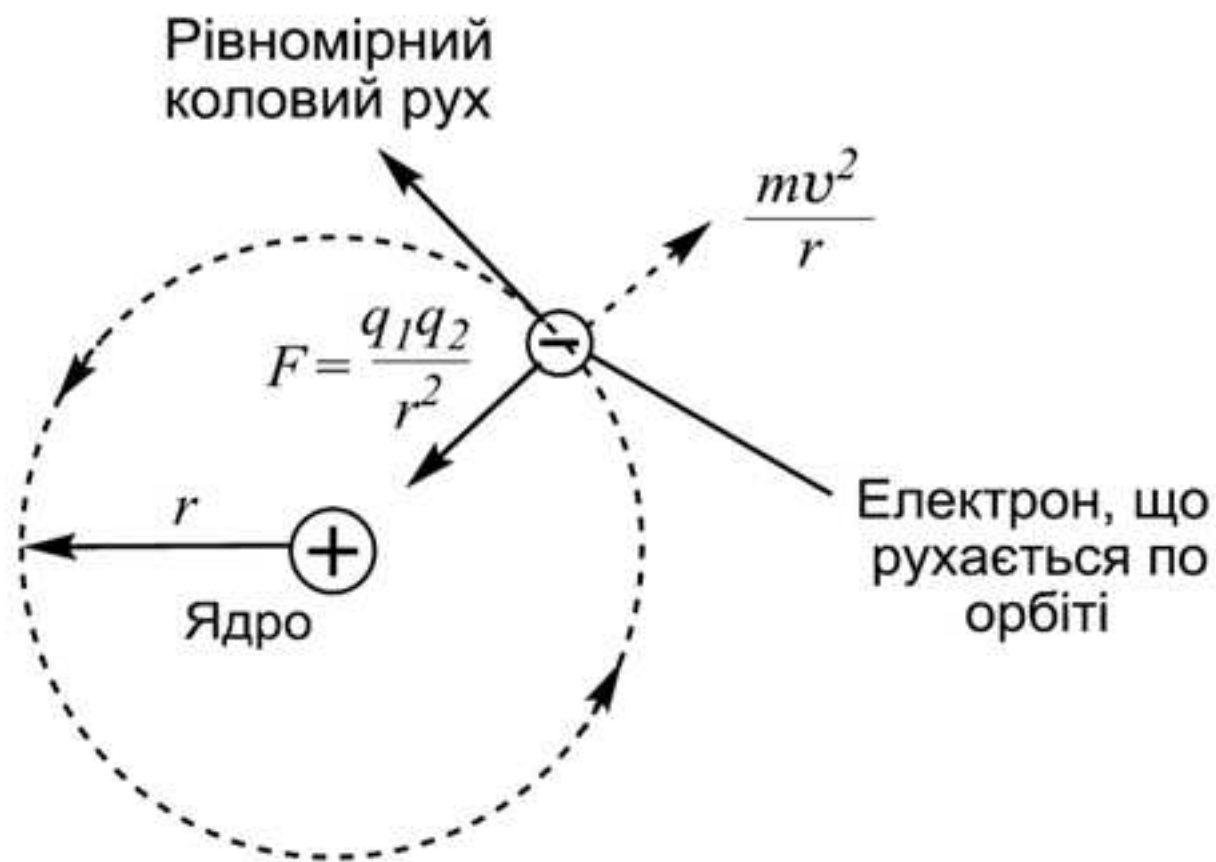
2. Не объясняла линейные спектры атомов



Развитие представлений о строении атома

1913 - Модель атома Бора

Основываясь на планетарной модели Резерфорда и гипотезе Планка о квантовании энергии, Бор делает вывод о возможных энергетических состояниях в атоме, которые образуют дискретный ряд $E_1, E_2, E_3, \dots, E_r$.



Нильс Бор
(1885-1962)

Постулаты Бора

1. Правило квантования орбит

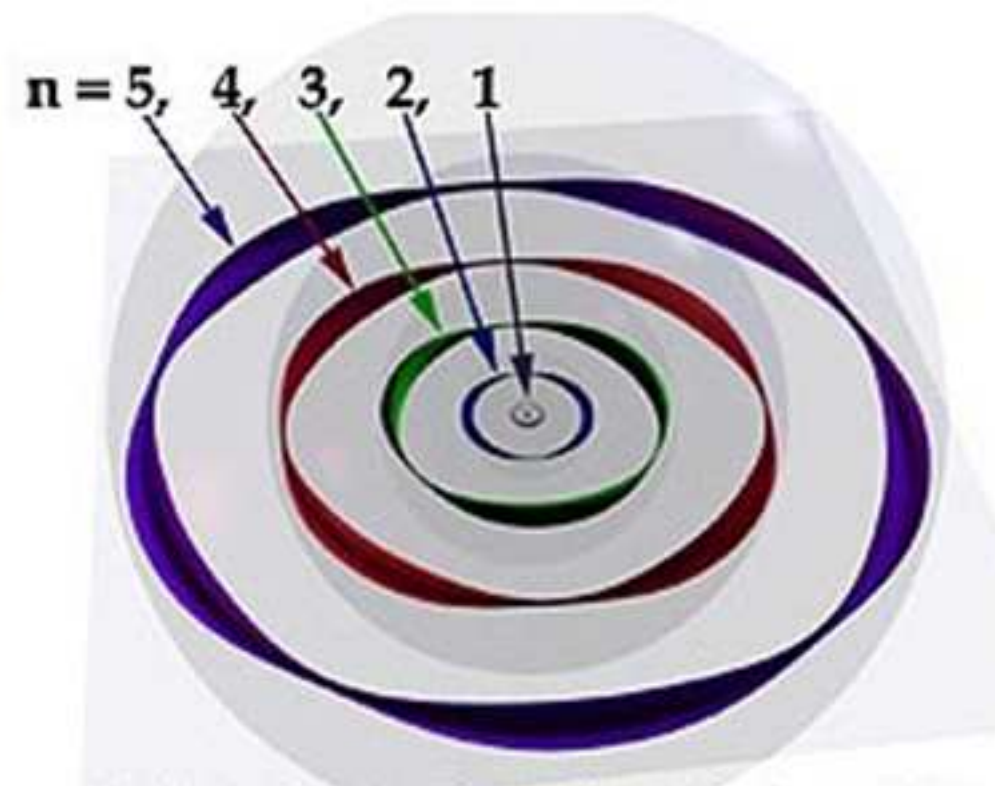
Электрон может вращаться вокруг ядра только по **разрешенной** орбите, на которой момент количества движения (импульса) равен целому кратному постоянной Планка.

$$L_n = m_e v_n r_n = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

$$\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$



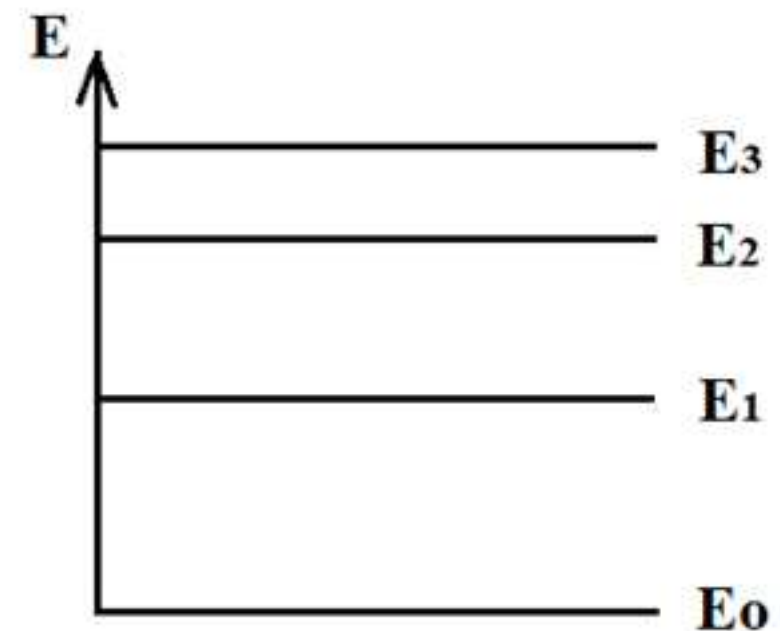
Постулаты Бора

2. Правило стационарных состояний

Электрон, вращающийся по любой из разрешенных орбит, находится в *стационарном состоянии*, т.е. не поглощает и не излучает энергию.

! Основное состояние атома – все электроны находятся на стационарных орбитах с наименьшей возможной энергией.

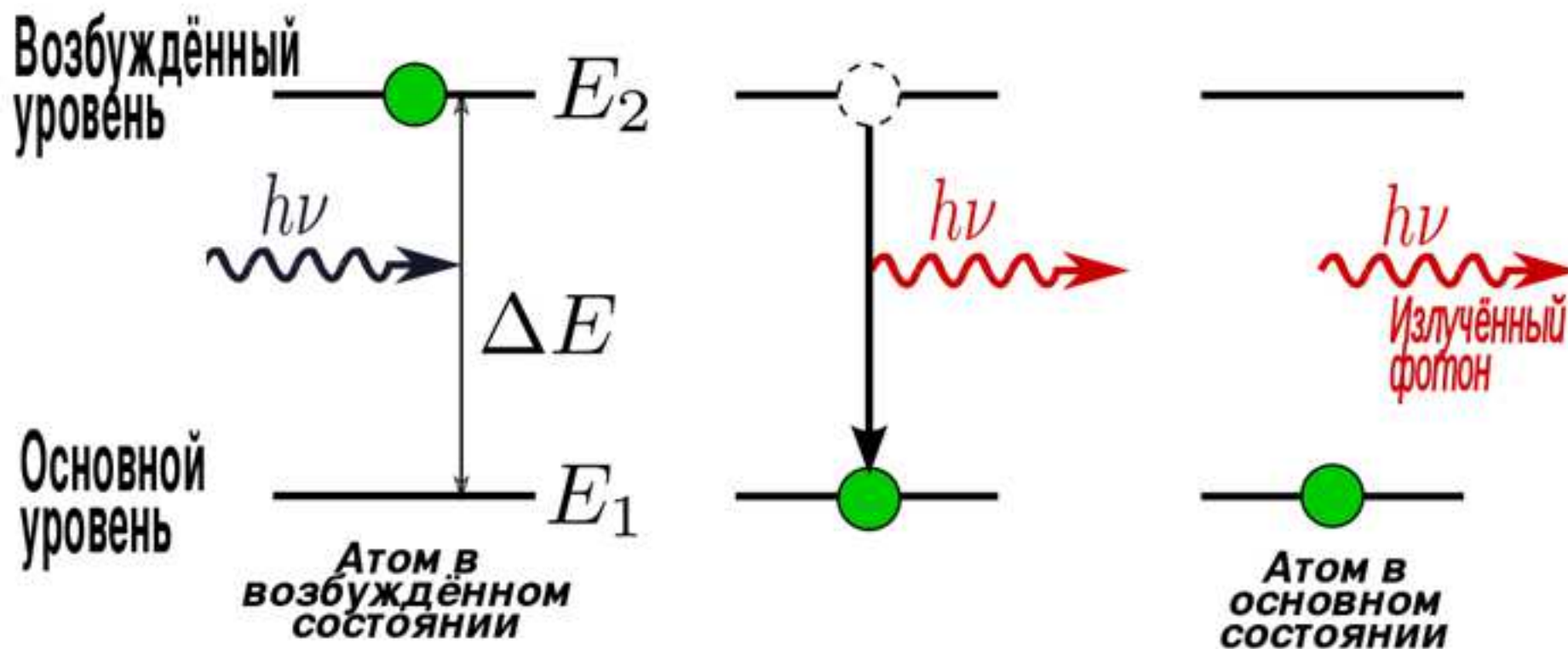
! Все остальные состояния атома называются **возбужденными**.



Постулаты Бора

3. Правило частот

При переходе электрона из одного стационарного состояния в другое электрон поглощает или испускает квант энергии.



$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu$$

Достоинства и недостатки теории Бора

- обоснована количественная теория спектра атома водорода
- теоретически рассчитанные значения частот совпали с экспериментальными значениями
- позволила сделать качественные заключения о водородоподобных атомах (ионизированный атом гелия $Z = 2$ и дважды ионизированный атом лития $Z = 3$)

- оказалась неприменимой для многоэлектронных атомов
- не объясняла поведение электрона в магнитном поле
- не объясняла все атомные спектры (мультиплеты – близко расположенные друг к другу линии)

! Теория Бора:

! Не является последовательной теорией классической механики (электрон – классическая частица, однако ее энергия квантуется)

! Не является последовательной квантовой (волновой) теорией (электрон движется по круговым орбитам, но для квантовой частицы неприменимо понятие траектории)

Квантово-механическая теория строения атома

I. Корпускулярно-волновая природа электрона (дуализм) – любая движущаяся микрочастица обладает волновыми свойствами.

микрочастица

Корпускулярные хар-ки

*E – энергия,
 p – импульс*

Волновые хар-ки

*ν – частота,
 λ – длина волны*

*Электрон обладает
скоростью и энергией!*

Квантово-механическая теория строения атома

1924 - Луи де Бройль выдвигает гипотезу об универсальном характере корпускулярно-волнового дуализма

Каждой частице массой m ,
движущейся со скоростью v ,
Соответствует волна длиной λ

$$\lambda_B = h/mv$$

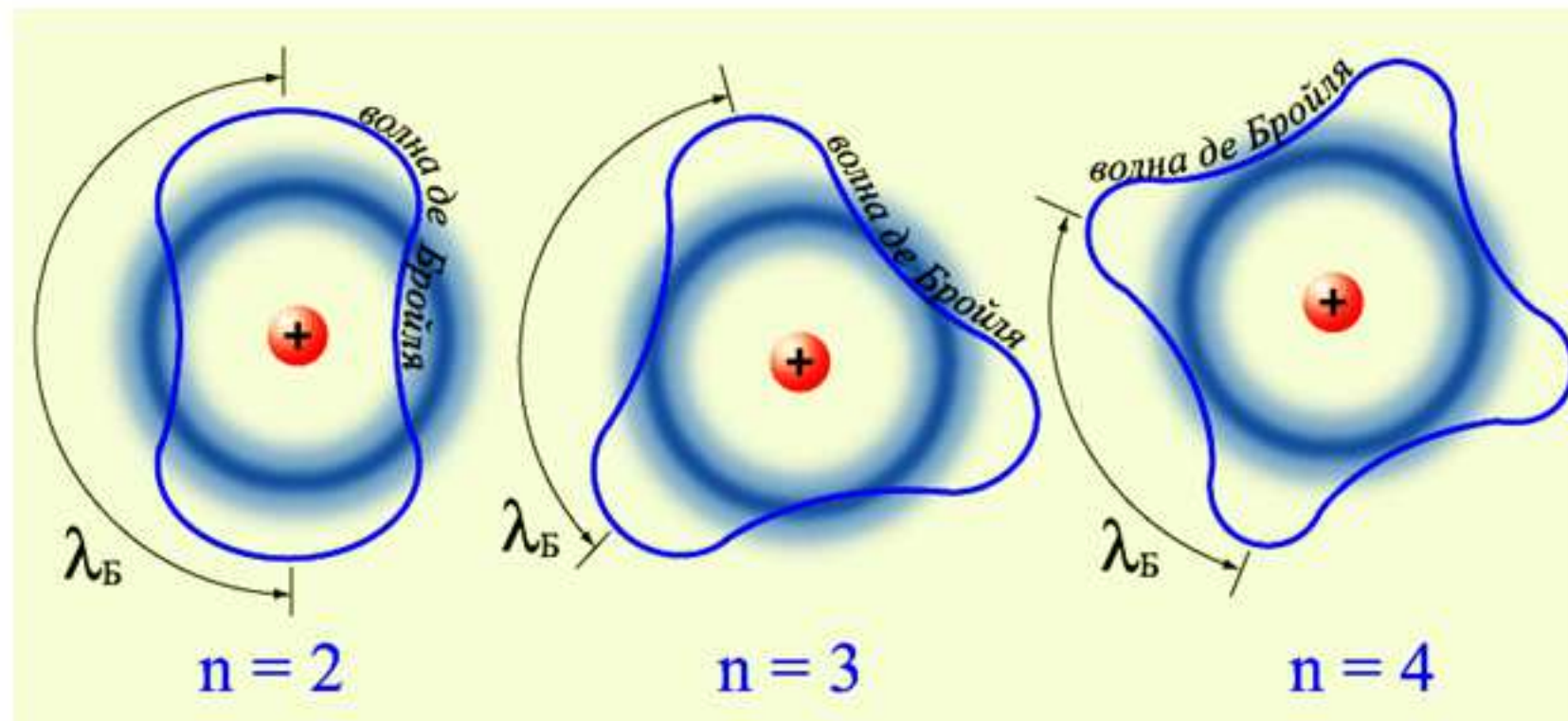


*Луи де Бройль
(1892-1987)*

Волны де Бройля – физическая интерпретация правила квантования

Каждая орбита в атоме водорода соответствует волне, распространяющейся по окружности около ядра атома. Стационарная орбита возникает в том случае, когда волна непрерывно повторяет себя после каждого оборота вокруг ядра. На длине окружности каждой стационарной орбиты должно укладываться целое число длин волн λ :

$$n\lambda_n = 2\pi r_n$$



Квантово-механическая теория строения атома

II. Принцип неопределенности Гейзенберга

- фундаментальное неравенство, устанавливающее предел точности одновременного определения пары наблюдаемых физических величин, характеризующих квантовую систему

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar$$

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar$$



Вернер Гейзенберг
(1901-1976)

Квантово-механическая теория строения атома

Принцип неопределенности Гейзенберга

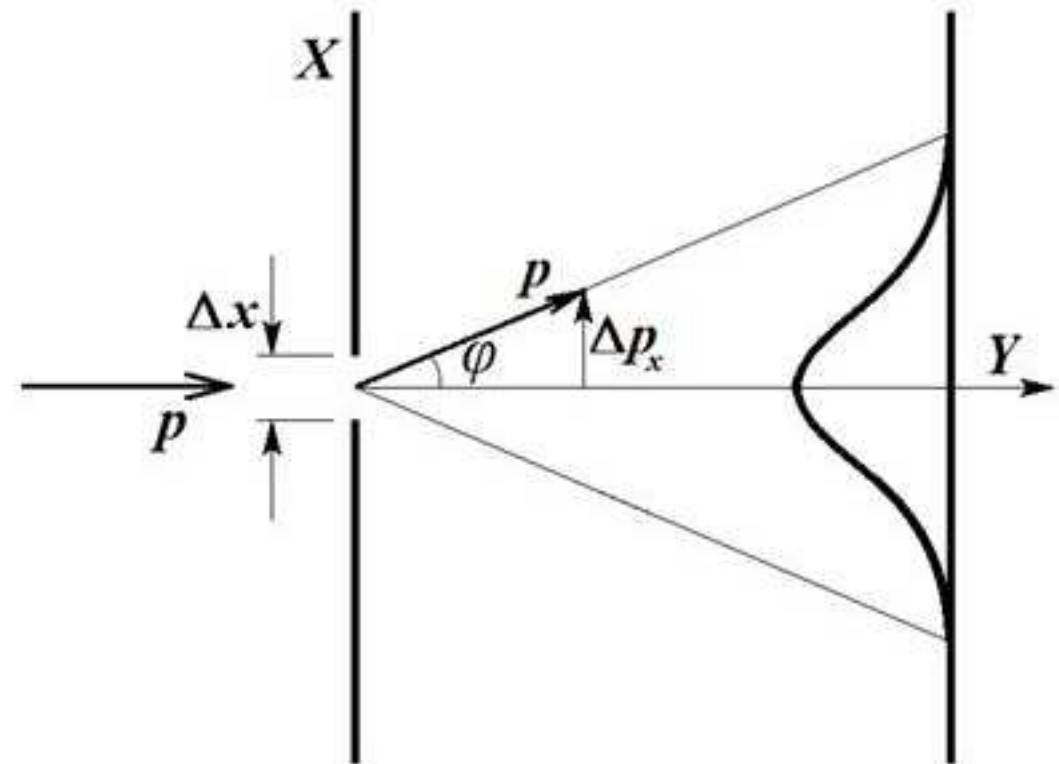
При прохождении электрона через щель: Δx – неопределенность его координаты, Δp_x – неопределенность (разброс) импульса

$$\lambda = \Delta x \cdot \sin \varphi, \quad \lambda = h/p$$

$$\Delta x \cdot \sin \varphi = h/p$$

$$p \cdot \sin \varphi = \Delta p_x$$

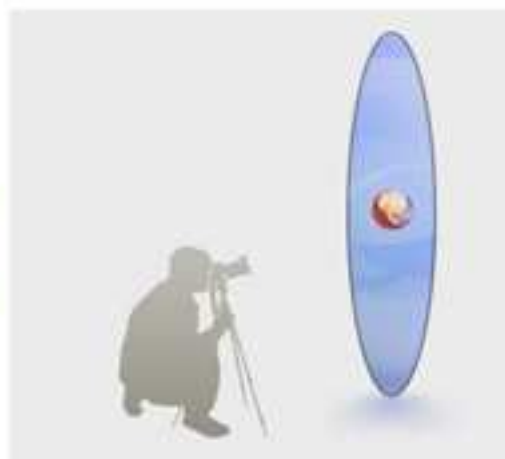
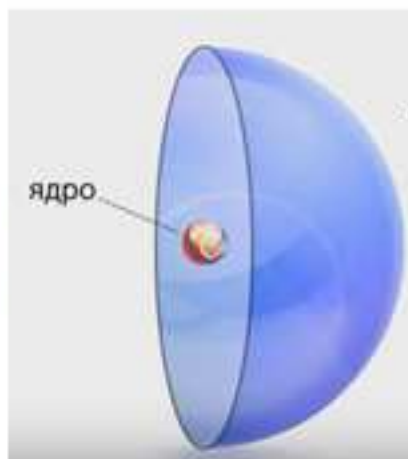
$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h$$



! Невозможно одновременно точно определить положение (траекторию или координаты) и скорость частицы.

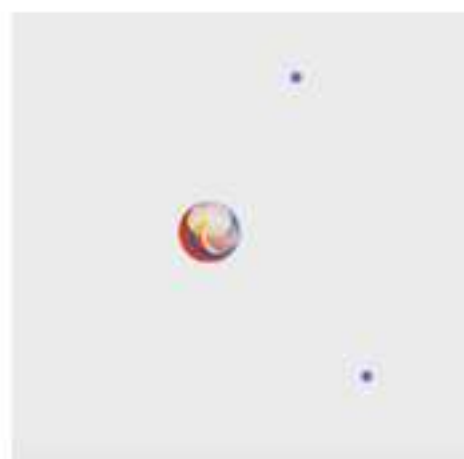
Модель электрона в атоме на примере атома водорода

Представим, что у нас есть возможность фотографировать электрон

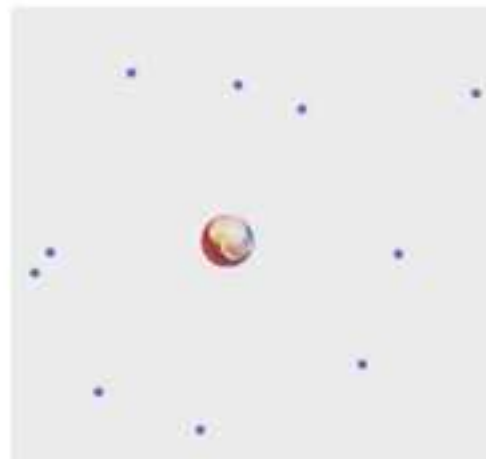


Совмещаем:

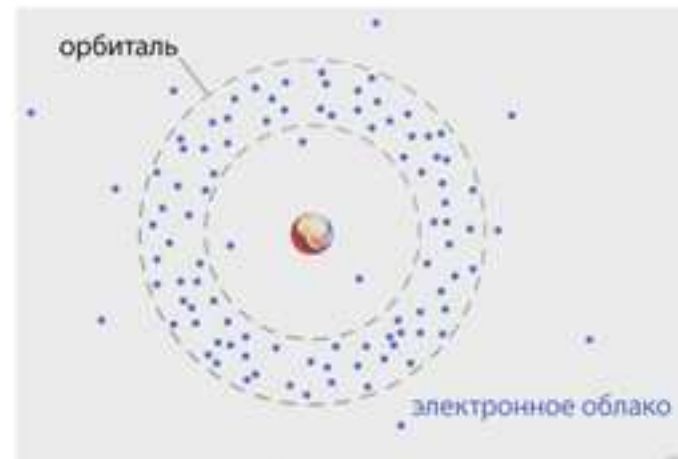
2 снимка



10 снимков



100 снимков



3D-снимок



Модель электрона в атоме — **электронное облако** — область около ядерного пространства, в котором сосредоточено 90 % электронной плотности

Атомная (электронная) орбиталь — область пространства, в котором вероятность местонахождения электрона максимальна

Квантово-механическая теория строения атома

1926 – М. Борн формулирует вероятностный смысл волновой функции

Волновая функция $\psi(x, y, z, t)$ – комплексная величина для описания состояния частицы.

Физический смысл имеет *плотность вероятности* $|\psi|^2$ – вероятность нахождения частицы в момент времени t в окрестностях точки с координатами x, y, z .

$$W = \psi \cdot \psi^* = |\psi|^2$$

Вероятность обнаружения частицы в объёме dV :

$$dW = |\psi|^2 dV$$

Условие нормировки: Вероятность нахождения частицы во всем пространстве = 1 (*частица где-то есть!*)

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



Макс Борн
(1882-1970)

Квантово-механическая теория строения атома

Принцип суперпозиции

Если система может находиться в состояниях, описываемых ψ_1 и ψ_2 , то она может находиться и в состоянии:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

где : c_1 и c_2 константы, ψ_1 и ψ_2 – ортонормированы.

$$c_i = \int \psi_i^* \psi dV$$

Т.о., ψ описывает такое состояние, при котором система находится либо в состоянии ψ_1 с вероятностью c_1^2 , либо в ψ_2 с - c_2^2

Если система может находиться в нескольких состояниях, то она может находиться в любом состоянии, являющемся их наложением (*суперпозицией*):

$$\psi = \sum c_i \psi_i, \text{ где } i = 1, 2, \dots, \infty$$

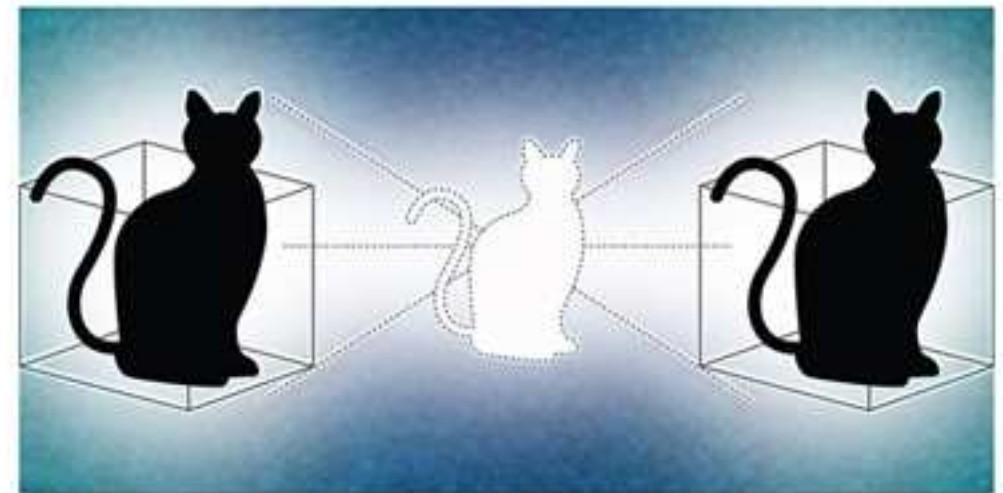


Квантово-механическая теория строения атома

Принцип суперпозиции - Кот Шредингера

Мысленный эксперимент физика Эрвина Шредингера - наглядный пример принципа суперпозиции:

В закрытой коробке находится кот и ампула с ядом, открытие которой случайно и зависит от того, распадется ли определенная частица или нет. Коробка закрыта, а кот не мяукает.



Можем ли мы сказать, жив он или нет, пока не откроем коробку? Нет! Так что пока коробка закрыта, кот в прямом смысле находится в двух состояниях одновременно:

«ни жив, ни мертв».

Квантово-механическая теория строения атома

Общее уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \nabla^2 \Psi = \Delta \Psi$$

m – масса частицы, i – мнимая единица,
 Δ - оператор Лапласа

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$U(x, y, z, t)$ - потенциальная функция частицы

$\Psi(x, y, z, t)$ - волновая функция частицы



Эрвин Шредингер
(1887-1961)

Квантовые числа

Результаты решения уравнения Шредингера в сферических координатах показали, что *собственные значения полной энергии* электрона E и *собственные волновые функции* ψ зависят от **целых чисел**.

$$E = E(n, l, m)$$

$$\psi = \psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$$

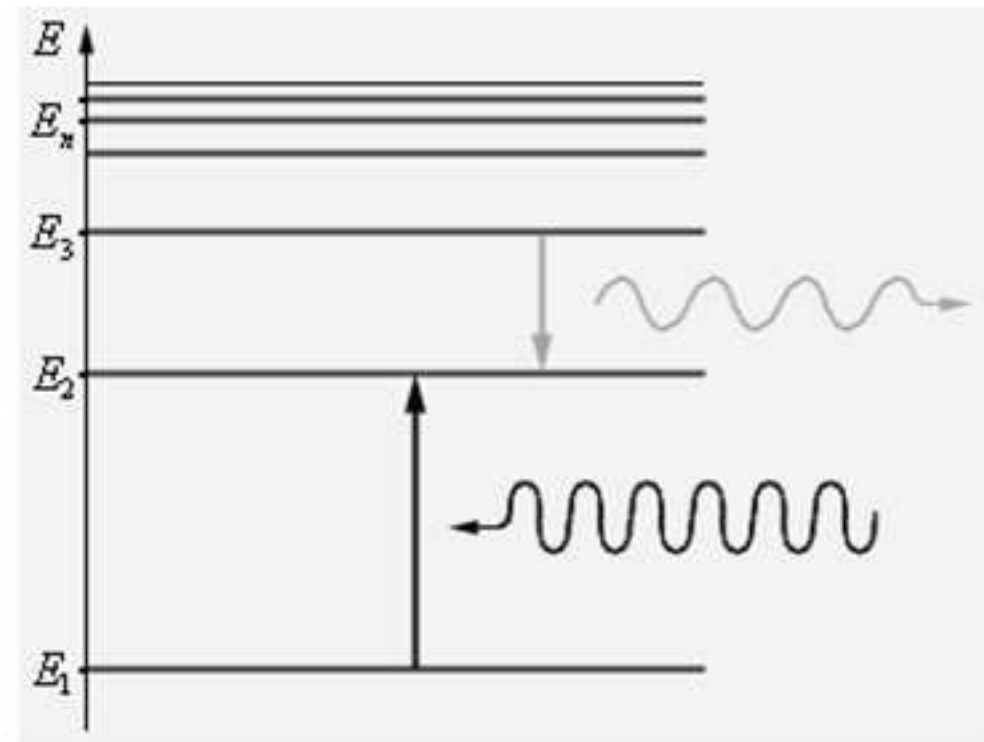
- n** – главное квантовое число,
- l** – орбитальное квантовое число,
- m** – магнитное квантовое число



Квантовые числа

Главное квантовое число n

- принимает целочисленные значения $n = 1, 2, 3, \dots$
- определяет номер стационарных состояний атома
- характеризует полную энергию электрона и размер электронного облака



Главное квантовое число n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначения электронного уровня	К	Л	М	Н	О	Р	Q

Квантовые числа

Орбитальное квантовое число l

– принимает целочисленные значения

$$l = 1, 2, 3, \dots, n-1$$

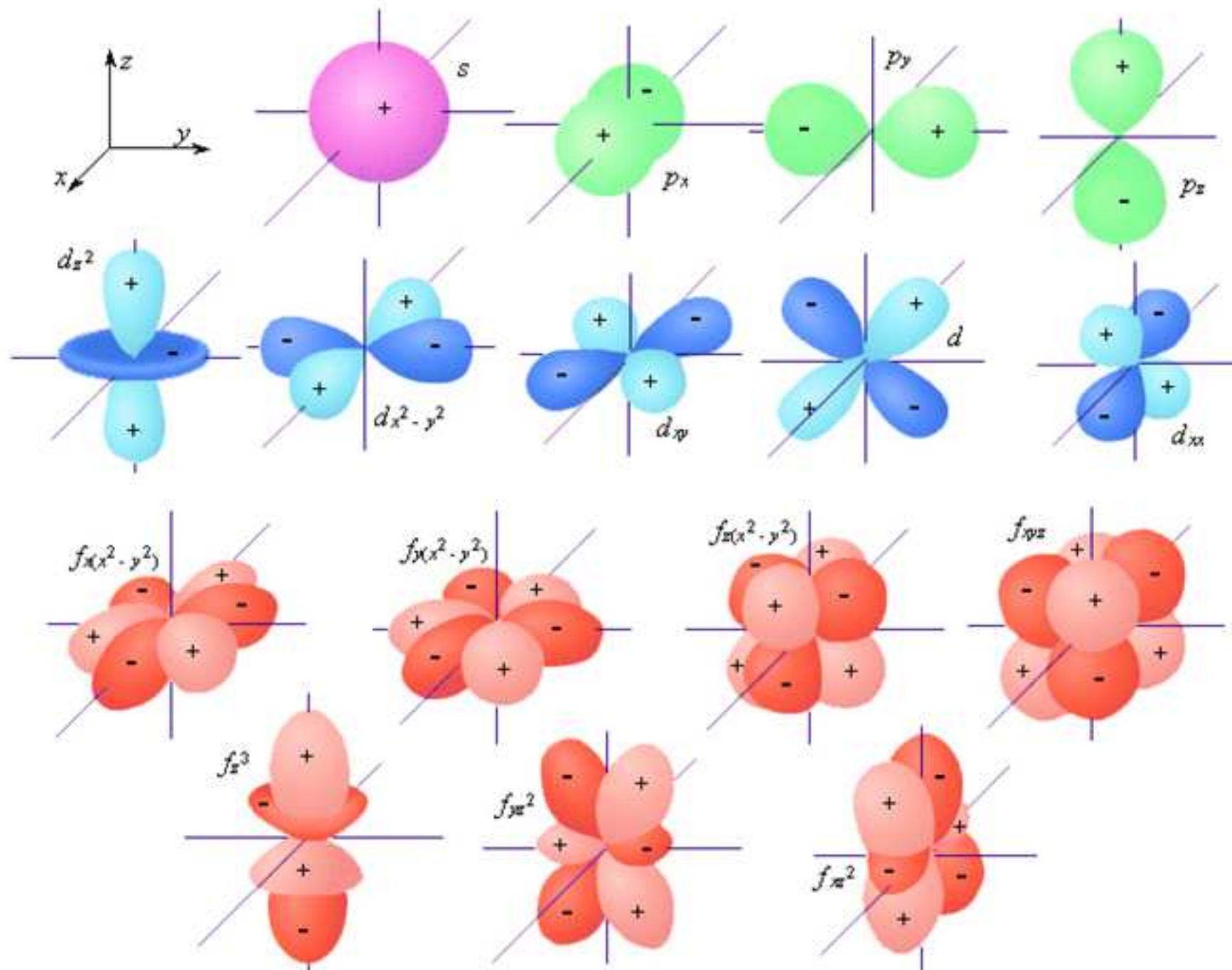
– определяет форму распределения электронного заряда (форму орбитали)

– определяет значения орбитального момента импульса электрона

l	0	1	2	3	4
Состояния	s	p	d	f	g

Квантовые числа

Форма и расположение орбиталей в пространстве

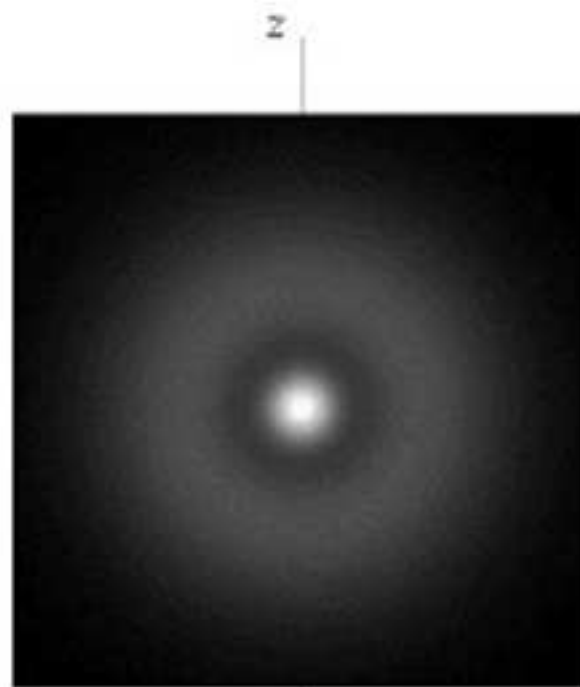


Квантовые числа

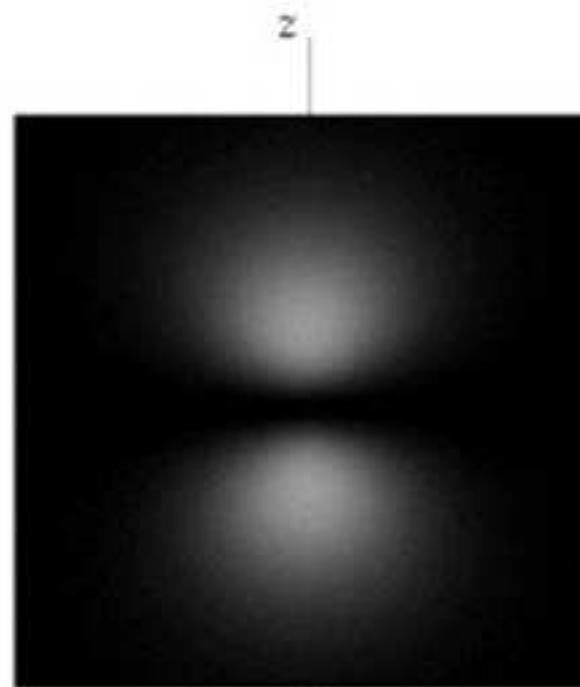
Магнитное квантовое число m_l

$$m_l = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots +l$$

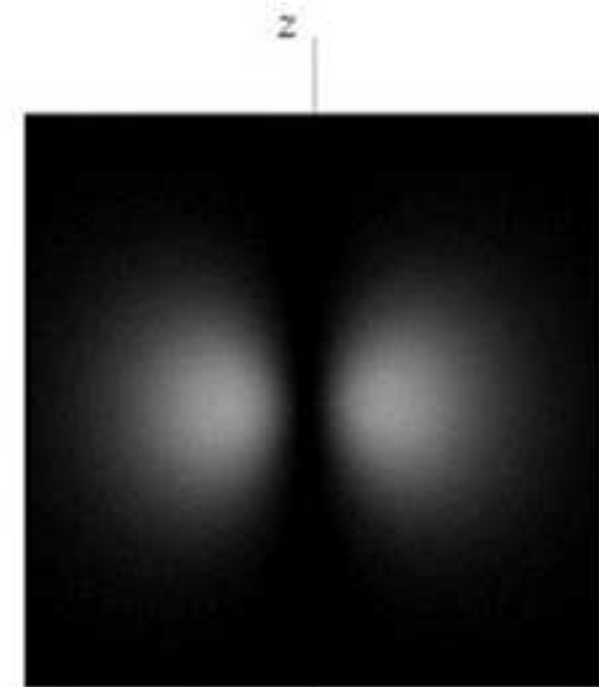
– определяет пространственную ориентацию электронного облака в магнитном поле



$$\begin{aligned}n &= 2 \\l &= 0 \\m &= 0\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}n &= 2 \\l &= 1 \\m &= 0\end{aligned}$$



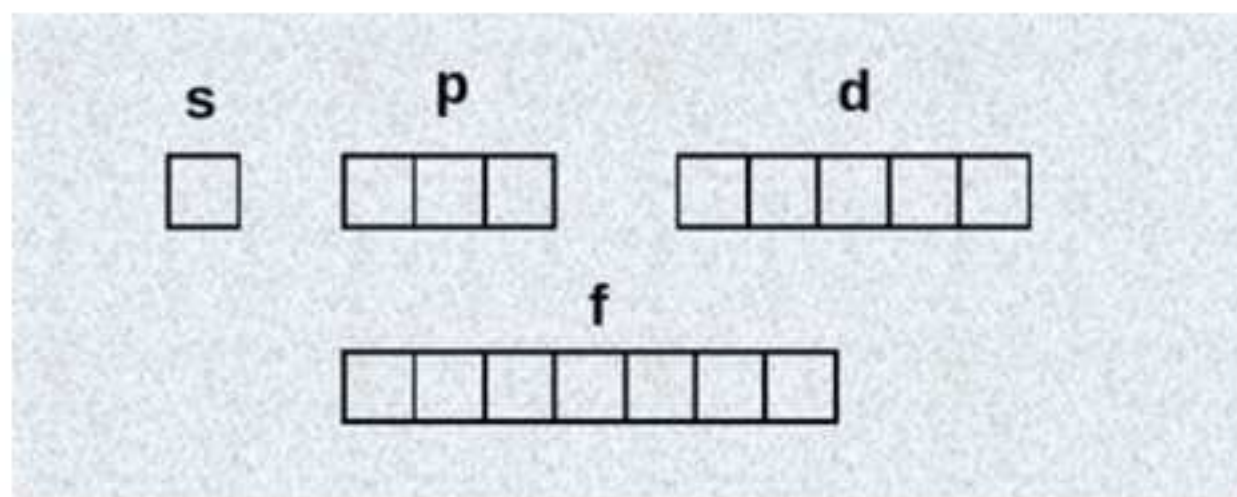
$$\begin{aligned}n &= 2 \\l &= 1 \\m &= \pm 1\end{aligned}$$



Квантовые числа

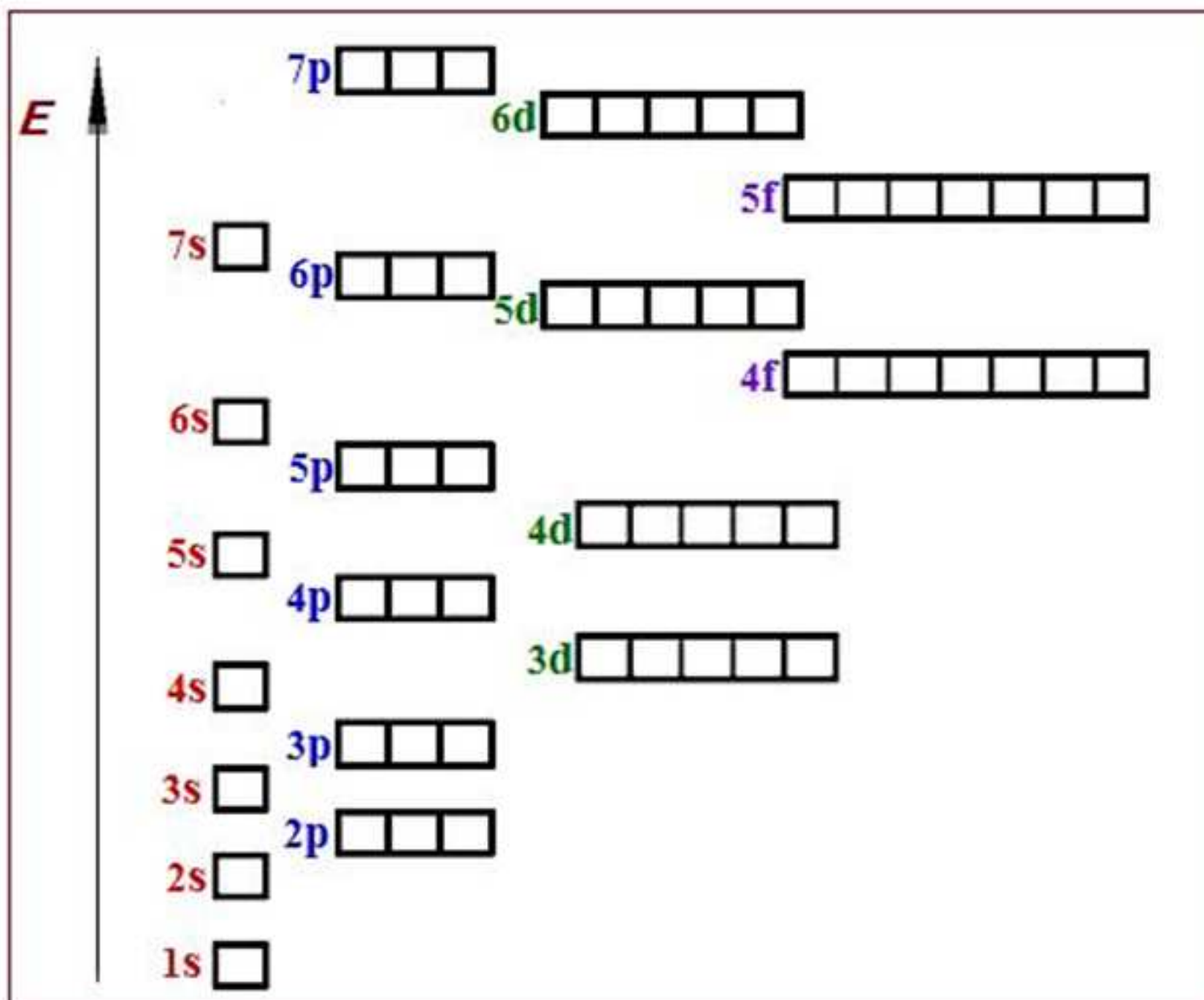
Расщепление энергетических уровней на подуровни

n	l	Обозначение орбиталей	m_l	Число орбиталей
1	0	1s	0	1
2	0, 1	2s, 2p	-1, 0, 1	3
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d	-2, -1, 0, 1, 2	5
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7



Квантовые числа

Расщепление энергетических уровней на подуровни



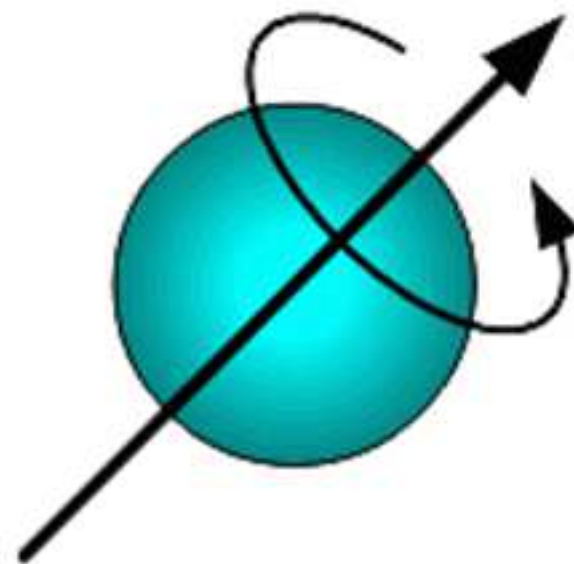
Квантовые числа

Магнитное квантовое число m_s

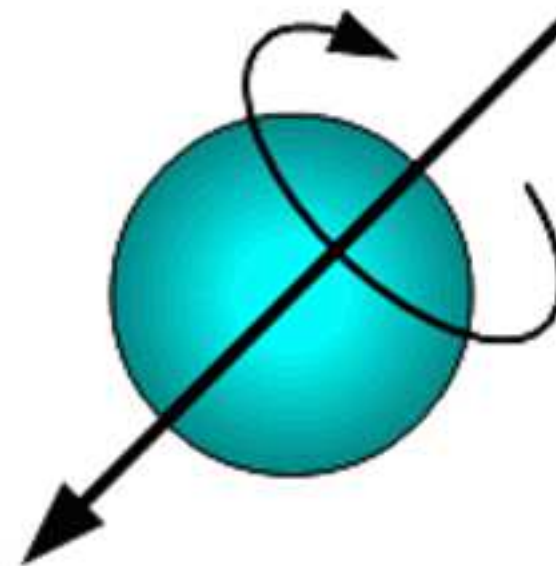
– собственный момент импульса электрона,
на связанный с движением в пространстве

$$m_s = -1/2, +1/2$$

– характеризует вращение электрона вокруг
собственной оси



+1/2



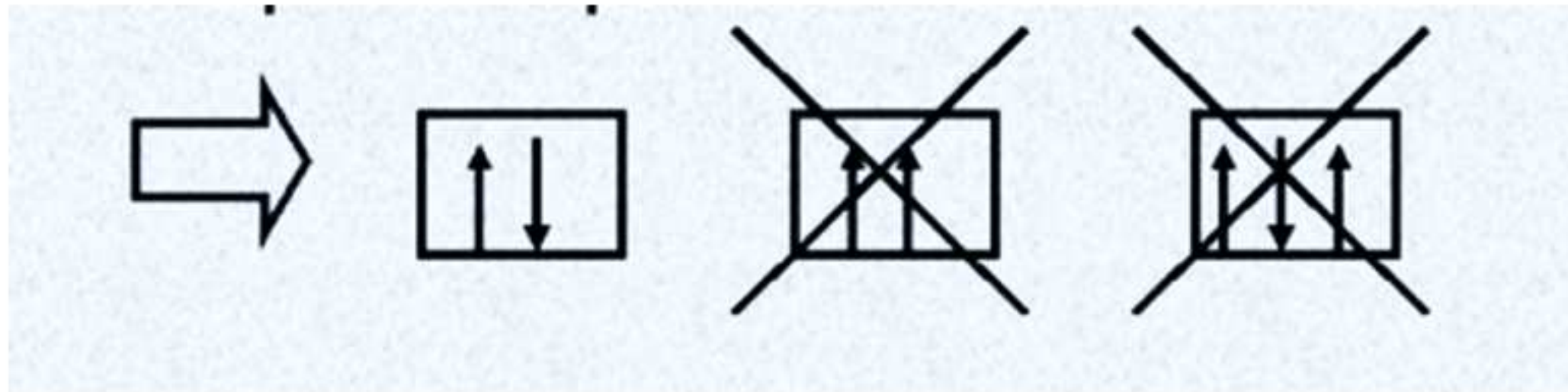
-1/2



Правила заполнения орбиталей

Принцип Паули

В атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел были бы одинаковыми, т.е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами)



Распределение электронов в атоме

Каждый энергетический уровень содержит n^2 орбиталей и, соответственно, $2n^2$ электронов

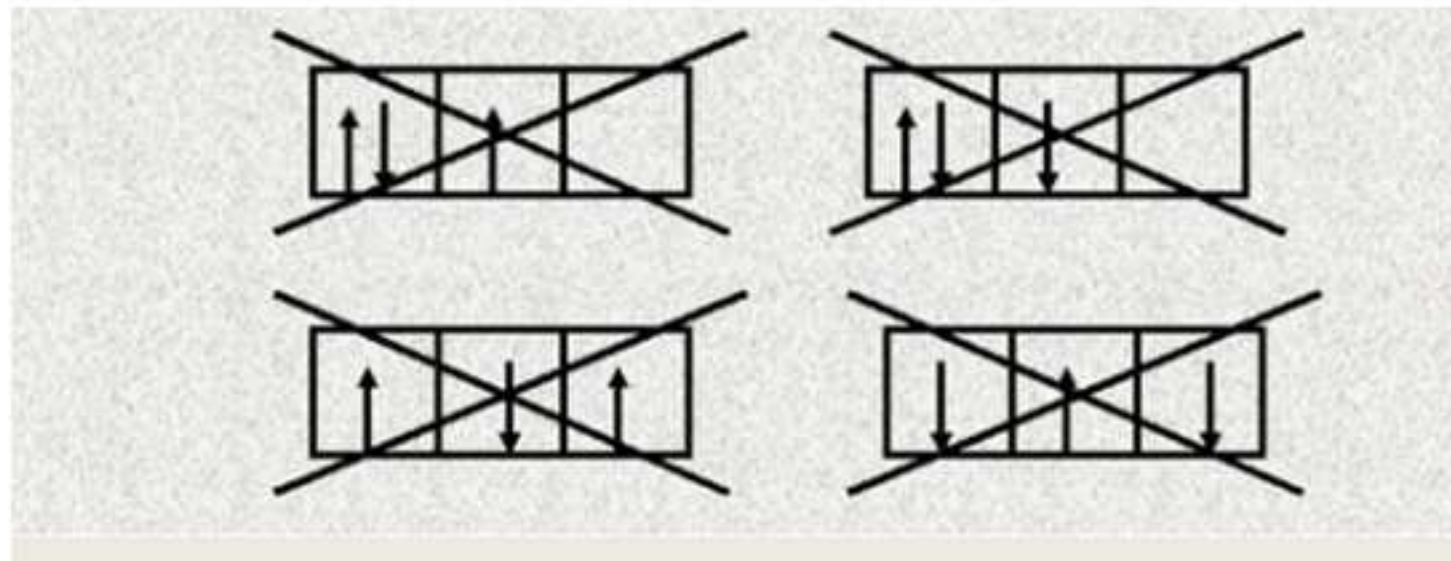
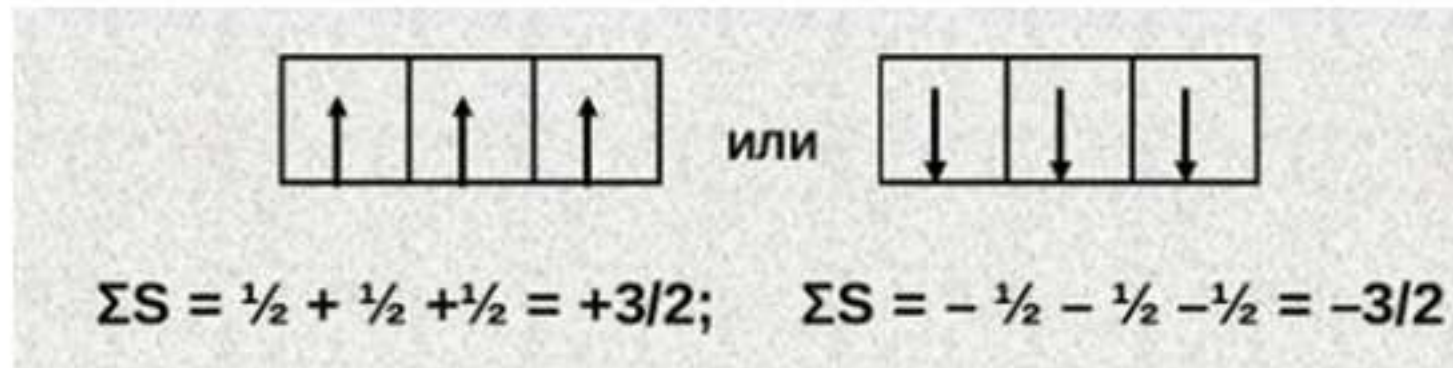
s	2	$\uparrow\downarrow$
p	6	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
d	10	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
f	14	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$



Правила заполнения орбиталей

Правило Хунда

При заполнении электронами орбиталей одного подуровня их суммарный спин должен быть максимальным



Правила заполнения орбиталей

1 правило Клечковского

Электроны заполняют орбитали в порядке возрастания суммы $n + l$, в первую очередь заполняется подуровень с меньшей суммой $n + l$

2 правило Клечковского

В случае одинаковых значений сумм $n + l$ сначала заполняется подуровень с меньшим значением главного квантового числа n

