

## СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

### 6.Тема: Элементарная теория атома водорода по Бору-Зоммерфельду.

#### 6.1.Эллиптические стационарные орбиты

Непосредственно перед рассмотрением современного квантово-механического решения задачи об атоме водорода рассмотрим более подробно теорию атома водорода Нильса Бора.

Теория Бора блестяще разрешила проблему спектра излучения водорода. Все наблюдаемые на опыте серии и линии согласуются с тем, что предсказывает теория Бора. Энергия стационарного состояния атома водорода по теории Бора описывается формулой:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z^2 m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2}, \quad n=1,2,3\dots \quad (1)$$

которая исчерпывающе определяет ряд значений энергии стационарных состояний атома. Но теория Бора рассматривала только круговые орбиты, не охватывая все возможные стационарные состояния.

Согласно законам классической механики движение электрона в атоме водорода может происходить не только по круговым, но и эллиптическим орбитам. **Задача об атоме водорода в рамках теории Бора, но с учетом эллиптических орбит была решена Зоммерфельдом.** Кратко рассмотрим результаты этого решения.

Оказалось, что в случае эллиптических орбит энергия стационарных состояний по-прежнему выражается формулой (1) и зависит только от одного числа квантового числа  $n$ . Зоммерфельдом было показано, что энергия частицы, движущейся по эллипсу, не зависит от эксцентриситета эллипса, а определяется только величиной его большой полуоси. Т.е. энергия частицы, движущейся по эллипсу, совпадает с энергией частицы, движущейся по окружности, если только радиус окружности равен длине большой полуоси эллипса. Тогда учет эллиптических стационарных состояний не увеличивает числа возможных значений энергии стационарных состояний, но число самих стационарных состояний оказывается большим.

*Т.е. при учете эллиптических орбит квантовое число  $n$ , определяющее энергию, не совпадает с величиной квантового числа, определяющего величину момента импульса.*

Тогда в дальнейшем будем называть число  $n$ , определяющее значение энергии стационарных состояний, **главным квантовым числом**. Но в состоянии с одним  $n$ , как показывает расчет, а, следовательно, с одним значением энергии, электрон может иметь  $n$ -различных значений момента импульса. Значит момент импульса (при учете эллиптических орбит) определяется другим квантовым числом. Будем обозначать его  $\ell$  и называть **орбитальным квантовым числом**. Как показал Зоммерфельд, это число может при заданном  $n$  иметь только целые значения от  $\ell$  до  $n$ , т.е.  $\ell = 1,2,3,\dots,n$ .

Таким образом, момент импульса электрона в атоме водорода может принимать значения:

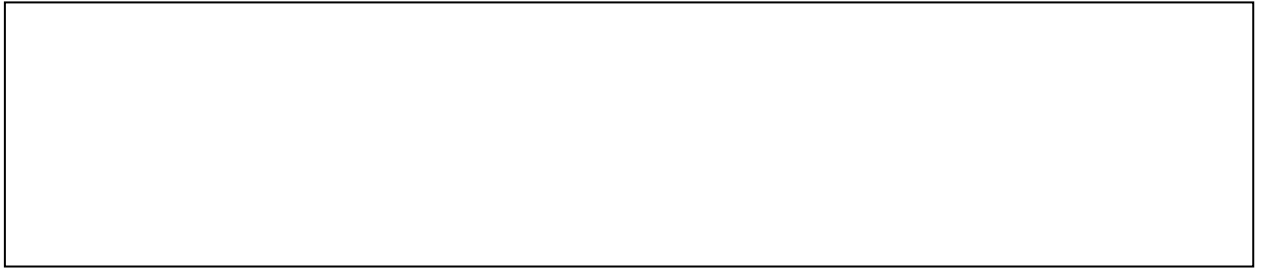
$$M = \ell \hbar, \quad \ell = 1,2,\dots,n. \quad (2)$$

Расчет показал, что для эллиптических атомных орбит:

$$\frac{b}{a} = \frac{\ell}{n}, \quad (3)$$

где  $a$  – большая полуось эллиптической орбиты, а  $b$  – малая. **Т.е. при данном значении главного квантового числа возможно  $n$  различающихся по форме траекторий, двигаясь по которым электрон будет иметь одну и ту же энергию.**

**Задание.** Покажите, что при значениях  $n=1$ ,  $\ell = 1$  возможна лишь одна траектория электрона, окружность, а при  $n=2$ ,  $\ell = 1,2$  – 2 траектории, эллипс и окружность.



## 6.2. Магнитный момент электрона в атоме

Движение электрона в атоме есть не что иное, как движение заряда по замкнутому контуру, т.е. электрический ток. Сила тока определяется количеством заряда, прошедшего через какое-либо сечение контура в единицу времени. Каждый контур с током создает в пространстве вокруг себя магнитное поле. Мерой магнитных свойств контура является его магнитный момент.<sup>1</sup> Орбитальный магнитный момент электрона в атоме  $\mu$  (для простейшего случая круговой орбиты):

$$\mu = \frac{e}{2m_e c} \cdot M = \frac{e}{2m_e c} \cdot \ell \hbar = \frac{e\hbar}{2m_e c} \cdot \ell, \quad (4)$$

где  $e$  - заряд электрона,  $m_e$  – масса покоя электрона,  $c$  – скорость света,  $M$  - момент импульса (орбитальный момент) электрона.

*Направление магнитного момента совпадает с направлением вектора, перпендикулярного плоскости орбиты и образующего с направлением вращения электрона «левый винт» (т.к. электрон имеет отрицательный заряд и его движение противоположно направлению тока, который он образует).*

**Задание.** Изобразите вектора момента импульса и магнитного момента электрона, движущегося по круговой орбите.



## 6.3. Пространственное квантование

В магнитном поле на контур с током действуют силы, стремящиеся повернуть его так, чтобы направление магнитного момента  $\mu$  совпало с направлением вектора напряженности магнитного поля (МП)  $\mathbf{H}$ . По этой причине контур с током в МП обладает различной потенциальной энергией в зависимости от ориентации его магнитного момента относительно  $\mathbf{H}$ . Движение электрона в атоме эквивалентно контуру с током. Следовательно, в зависимости от ориентации плоскости орбиты электрон в атоме, помещенном в МП, может иметь некоторую добавочную потенциальную энергию.

<sup>1</sup> Вспомним о механическом моменте или моменте импульса орбитального электрона. Вектора импульса, радиус-вектор и момент импульса образуют «правый винт» Направление  $M$  совпадает с направлением вектора, перпендикулярного плоскости орбиты и образующего с направлением вращения частицы правый винт.

Оказывается, что возможны лишь такие ориентации плоскости орбиты в МП, при которых проекция  $M$  на направление напряженности внешнего МП ( $M_{\parallel H}$ ) принимает значения:

$$M_{\parallel H} = m\hbar,$$

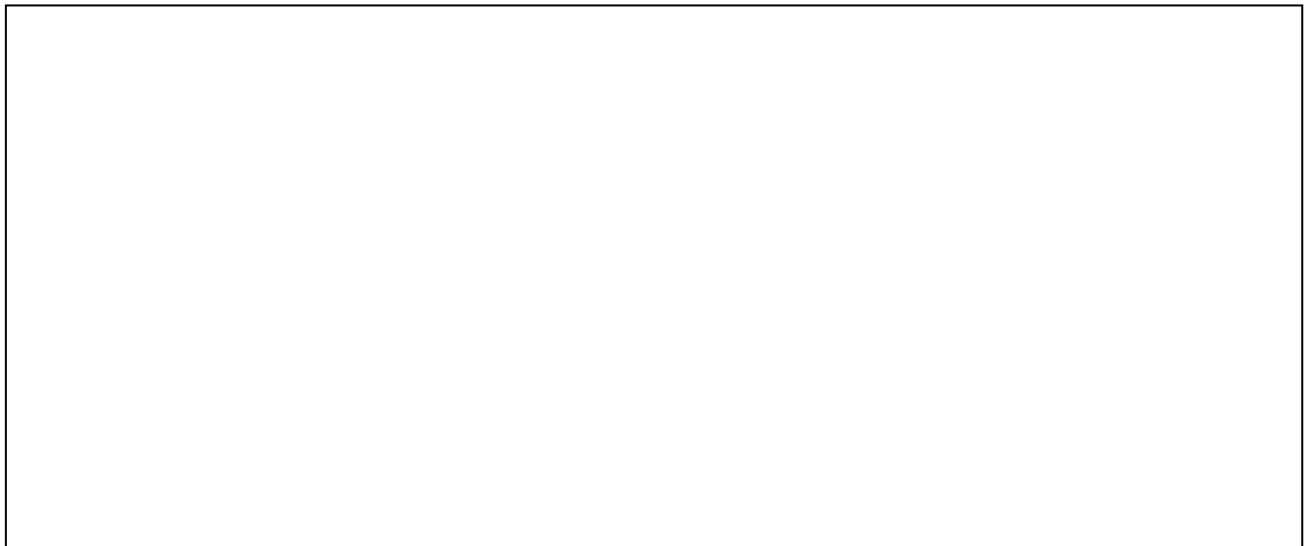
где  $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \ell$  (всего  $2\ell+1$  значений) – магнитное квантовое число.

Таким образом, ориентация стационарных орбит по отношению к внешнему магнитному полю не может быть произвольной, т.е. имеет место так называемое **пространственное квантование**. Квантовое число  $m$  определяет возможное положение плоскости стационарной орбиты в пространстве, а вместе с тем и возможные значения проекции орбитального момента  $M$  на направление напряженности МП.

Т.е. в МП орбиты должны располагаться по отношению к  $H$  так, чтобы проекции  $M$  на направление МП принимали значения, кратные  $\hbar$ .

Поскольку  $m$  имеет  $2\ell+1$  значений, то это означает, что для орбит с данным  $\ell$  возможны  $2\ell+1$  различных ориентаций.

**Задание.** Докажите, что при  $\ell=1$  таких возможных ориентаций окажется три, при  $\ell=2$  – 5,  $\ell=3$  – 7. Графически изобразите возможные ориентации орбитального момента.



### **Опыты Штерна и Герлаха**

Величина магнитного момента у атомов может быть установлена экспериментально, как и может быть определена и ориентация этого магнитного момента по отношению к МП, а значит, можно экспериментально установить, является ли проекция магнитного момента квантуемой величиной.

Экспериментально существование пространственного квантования было подтверждено в опытах Штерна и Герлаха (1921-23гг).

Идея опытов ШГ заключается в измерении силы, действующей на атом в неоднородном МП. А цель опытов была в измерении магнитных моментов атомов.

Для этого ШГ пропускали через сильное неоднородное МП с большим градиентом узкий пучок атомов. В отсутствие поля на экране (фотопластинке) за узкой щелью получили бы узкую полоску. При включении МП при условии, что магнитные моменты атомов имеют все возможные ориентации, получили бы сплошную полосу, соответствующую непрерывному распределению попадания атомов на пластинку. На самом деле для разных атомов получили две узкие полосы или несколько узких полос.

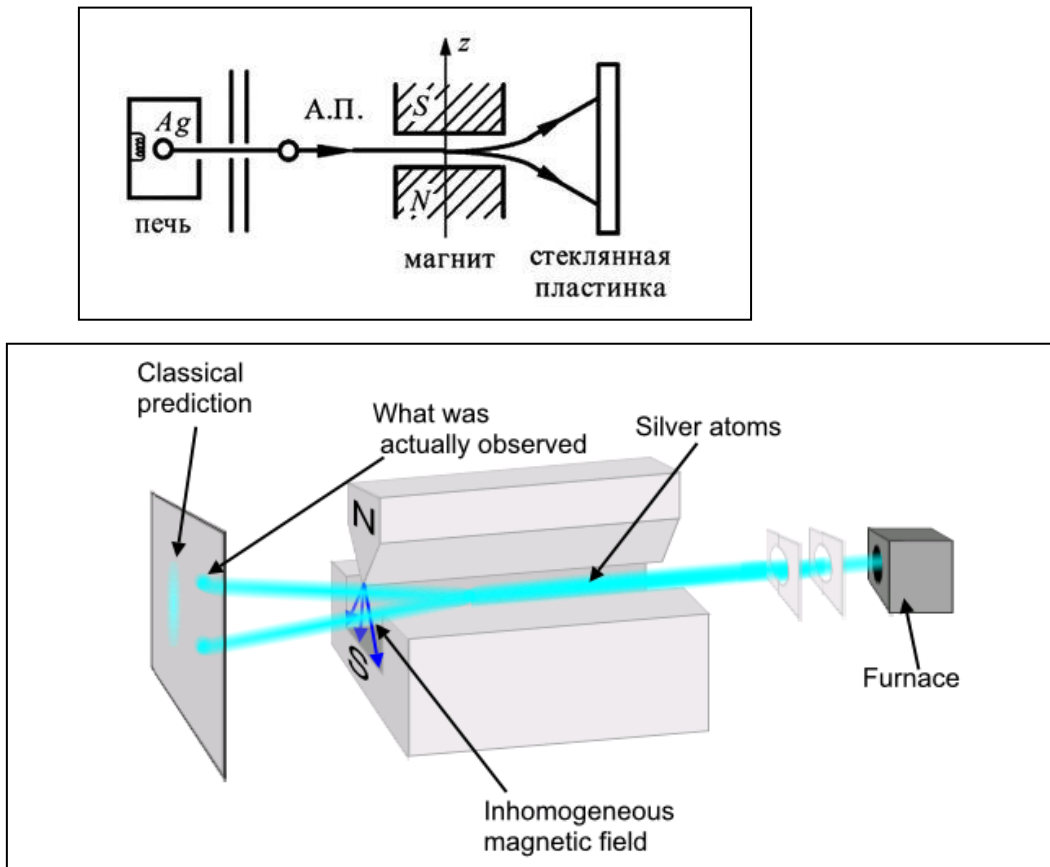


Рис.Схема опытов Штерна и Герлаха.

Т.е. опыты ШГ показали, что после прохождения МП пучок атомов расщепляется на несколько пучков. В ряде случаев установленное на опыте значение магнитного момента совпало с расчетным, а иногда нет. В дальнейшем причины такого отклонения были найдены, – оказалось, что магнитный момент атома определяется не только магнитным моментом стационарных электронных орбит, но также и **собственным** моментом электрона.

#### 6.4. Спин и собственный магнитный момент электрона

Была предложена гипотеза<sup>2</sup> о том, что электрон – заряженный шарик, вращающийся вокруг своей оси, т.е. независимо от его движения по орбите обладает **собственным механическим моментом (спином)**  $M_S$  и, соответственно, собственным магнитным моментом  $\mu_S$ . Для объяснения опытных фактов надо было принять, что спин электрона может иметь всего лишь две проекции на направление напряженности МП, т.е.

$$M_{SH} = \pm 1/2 \cdot \hbar = m_S \hbar, \quad m_S = \pm 1/2 \text{ – спиновое квантовое число.}$$

В современной теории пришлось отказаться от наглядного представления об электроне как о вращающемся шарике, мы ничего не знаем о размерах и внутренней структуре электрона, но наличие у него спина и магнитного момента доказано экспериментально и подтверждено теоретически (Дирак).

Экспериментально существование спина электрона было доказано впервые в опытах ШГ с пучками атомов водорода.

<sup>2</sup> Гаудсмит и Уленбек 1925 г. Аналогия с Солнечной системой.

### 6.5. Квантовые числа в теории Бора-Зоммерфельда

Таким образом, для полной характеристики состояния электрона в атоме H согласно теории Бора-Зоммерфельда необходимо задать 4 квантовых числа:

1. Главное КЧ  $n$ ,  $n=1,2,3,\dots$ , определяющее энергию

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z^2 m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2}$$

2. Орбитальное (или побочное) КЧ  $\ell$ , определяющее момент импульса орбитального электрона:  $M_\ell = \ell\hbar$ ,  $\ell=1,2,3,\dots,n$
3. Магнитное КЧ  $m$ , характеризующее ориентацию момента импульса относительно избранного направления H:  $M_{\ell H} = m\hbar$ , где  $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \ell$  (всего  $2\ell+1$  значений)
4. Спиновое КЧ  $m_s$ , характеризующее проекцию собственного момента импульса Э (спина) и, соответственно, собственного магнитного момента на направление МП:  $M_{sH} = \pm 1/2 \cdot \hbar = m_s \hbar$ ,  $m_s = \pm 1/2$ .

#### Контрольные вопросы

1. Квантование энергии и орбитального момента в атоме водорода с учетом эллиптических стационарных состояний.
2. Вывести соотношение между орбитальным моментом и магнитным моментом электрона в атоме для случая круговой орбиты.
3. Что такое пространственное квантование?
4. Задача 6.1.