Глава 9. Элементы квантовой механики. Квантовая физика атомов и молекул.

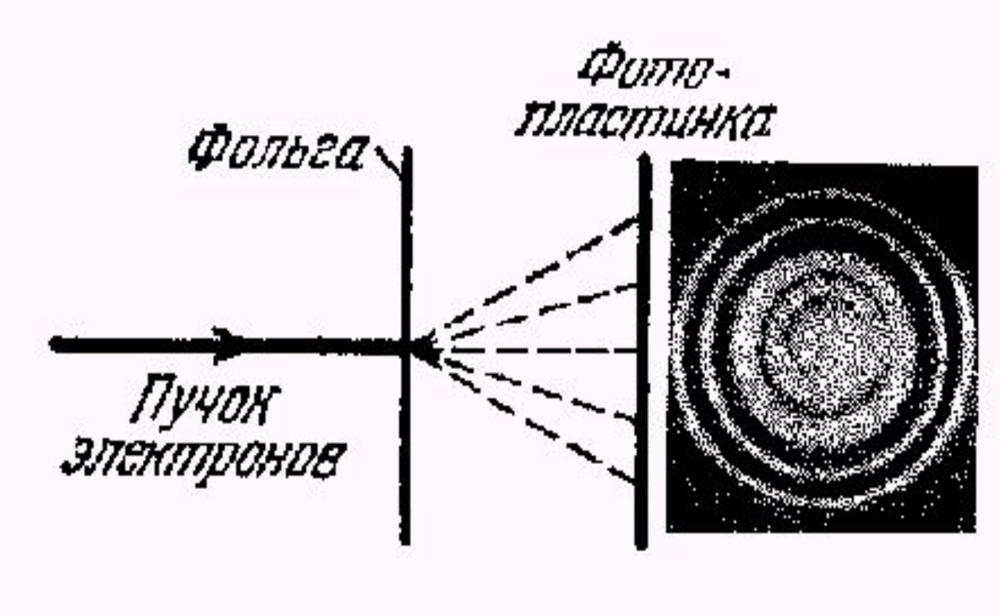
§ 9.1. Гипотеза де Бройля.

Квантовая механика, созданная для описания свойств квантовых объектов, основывается на предположении Луи де Бройля о том, что так же как свету присущи одновременно свойства частицы (корпускулы) и волны (двойственная корпускулярно-волновая природа света), так и ***электроны и любые другие частицы материи наряду с корпускулярными обладают также волновыми свойствами.***

Каждому объекту присущи как корпускулярные характеристики — ***энергия*** E и ***импульс*** p, так и волновые характеристики — ***частота*** ν и ***длина волны*** λ.

Таким образом, любой частице, обладающей *импульсом сопоставляется волновой процесс* с длиной волны, определяемой по **формуле де Бройля:**

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}}$$



Полная энергия частицы

$$E = h\nu$$

Таким образом, *корпускулярно–волновой дуализм — универсальное свойство материи.*

Это свойство существенным образом проявляется только для ***микрообъектов***. Для макроскопических тел длины волн де Бройля исчезающе малы (так, например, частице массой 1г, движущейся со скоростью 1м/с, соответствует длина волны де Бройля с $\lambda = 6{,}62 \cdot 10^{-31}$м) и волновыми эффектами пренебрегают.

Двойственная корпускулярно-волновая природа микрочастиц определяет еще одно необычное, с точки зрения классических представлений, свойство микрообъектов — *невозможно одновременно точно определить координату и импульс частицы*.

В общем случае это свойство микрообъектов называется **соотношением неопределенностей Гейзенберга:**

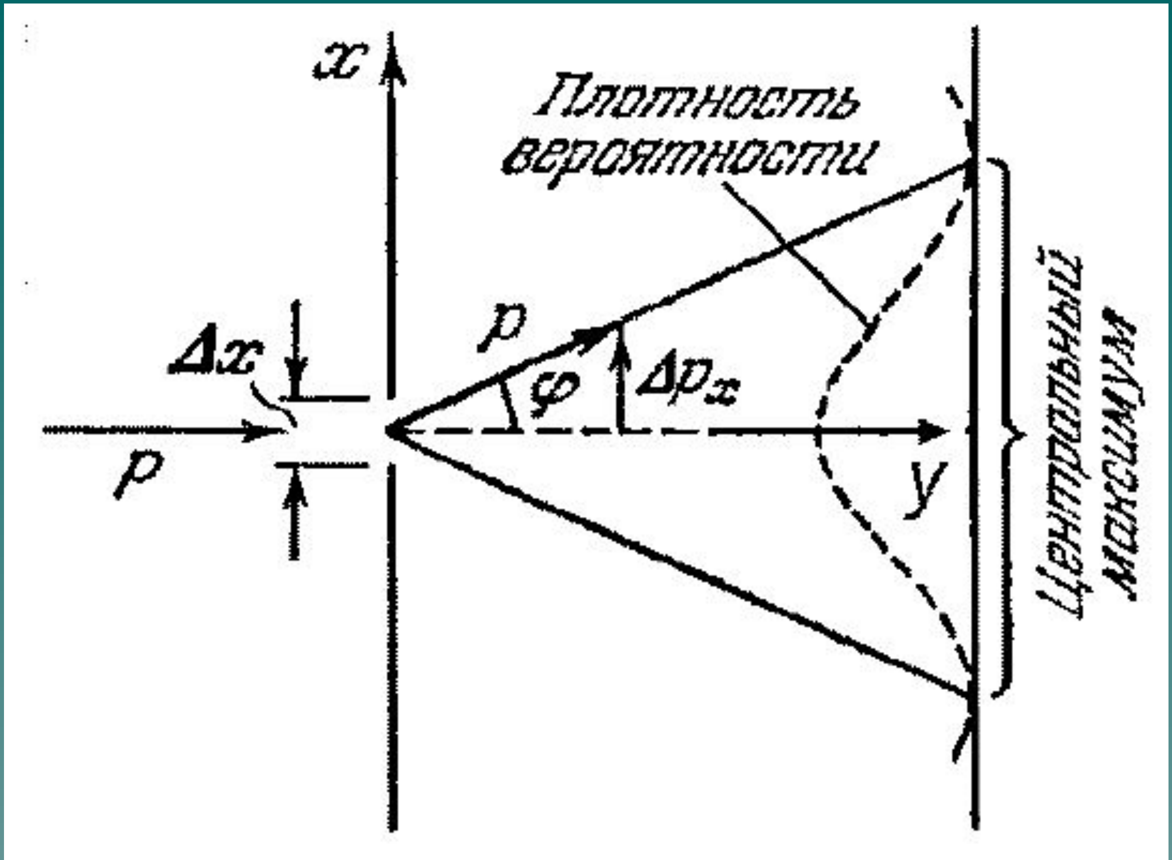
Микрочастица не может иметь одновременно определенную координату (x, y, z) и определенную соответствующую проекцию импульса (p_x, p_y, p_z), причем неопределенности этих величин удовлетворяют соотношениям

$$\boxed{\Delta x \Delta p_x \geq h,} \quad \boxed{\Delta y \Delta p_y \geq h,} \quad \boxed{\Delta z \Delta p_z \geq h}$$

т.е. *произведение неопределенностей координаты и соответствующей проекции импульса не может быть меньше величины порядка* h.

Соотношение неопределенностей — квантовое ограничение применимости классической механики к микрообъектам.

$$\boxed{\Delta E \Delta t \geq h}$$



$$\Delta p_x = p\sin\varphi = \frac{h}{\lambda}\sin\varphi$$

$$\Delta x \sin\varphi = \lambda$$

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

$$\boxed{\Delta x \Delta p_x \geq h,}$$

§ 9.2. Уравнение Шредингера. Волновая функция.

$$dw = |\Psi^2| dV$$

плотность вероятности:

$$\rho_w = \frac{dw}{dV} = |\Psi|^2$$

$$|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$$

условие нормировки вероятности:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dV = 1$$

Основное уравнение нерелятивистской квантовой механики

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

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; m — масса частицы; $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа; i — мнимая единица; $U(x, y, z, t)$ — потенциальная функция частицы в силовом поле, в котором она движется; $\Psi(x, y, z, t)$ — искомая волновая функция частицы.

Важным <u>частным случаем</u> общего уравнения Шредингера, является *уравнение Шредингера для стационарных состояний*, в котором <u>исключена зависимость</u> Ψ <u>от времени</u> и, поэтому, ***значения энергии*** этих состояний являются **фиксированными** (не изменяются со временем).

$$U = U(x, y, z)$$

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)\Delta\psi + U\psi\exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) = i\hbar\left(-i\frac{E}{\hbar}\right)\psi\exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi = E\psi}$$

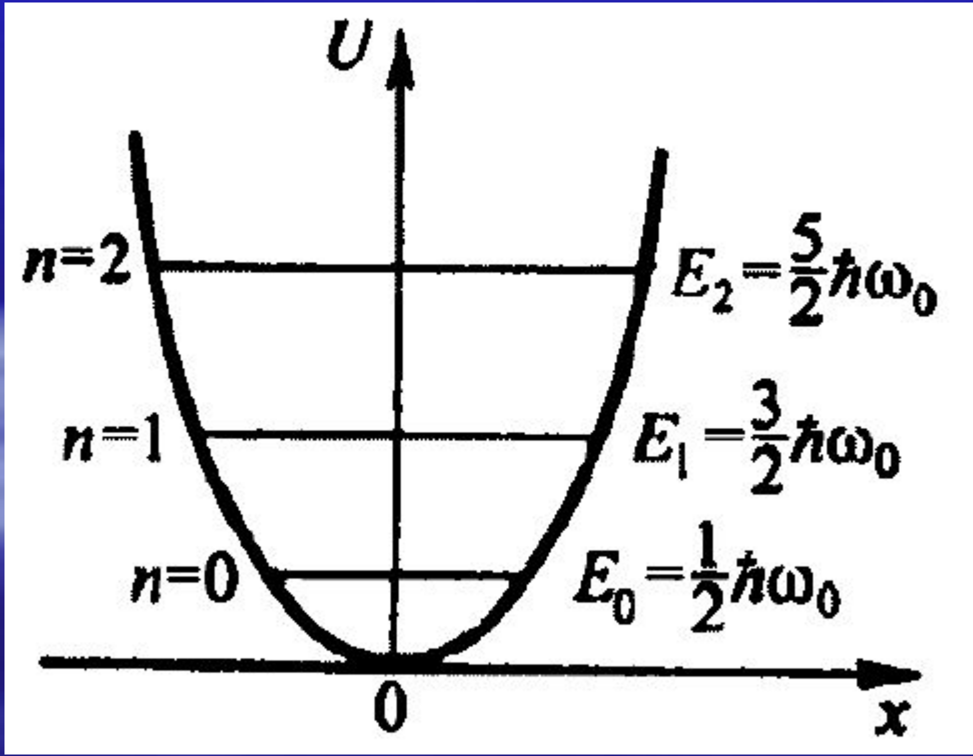
$$\boxed{\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0}$$

Уравнение Шредингера для стационарных состояний.

§ 9.3. Гармонический осциллятор в квантовой механике.

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

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}\right)\psi = 0$$



$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$$

$$(n = 0, 1, 2, \ldots)$$

Правила отбора:

$$\Delta n = \pm 1$$

§ 9.4. Атом водорода в квантовой механике.

Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электрона с атомным ядром, обладающим зарядом Ze (для атома водорода $Z=1$)

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

r — расстояние между электроном и ядром

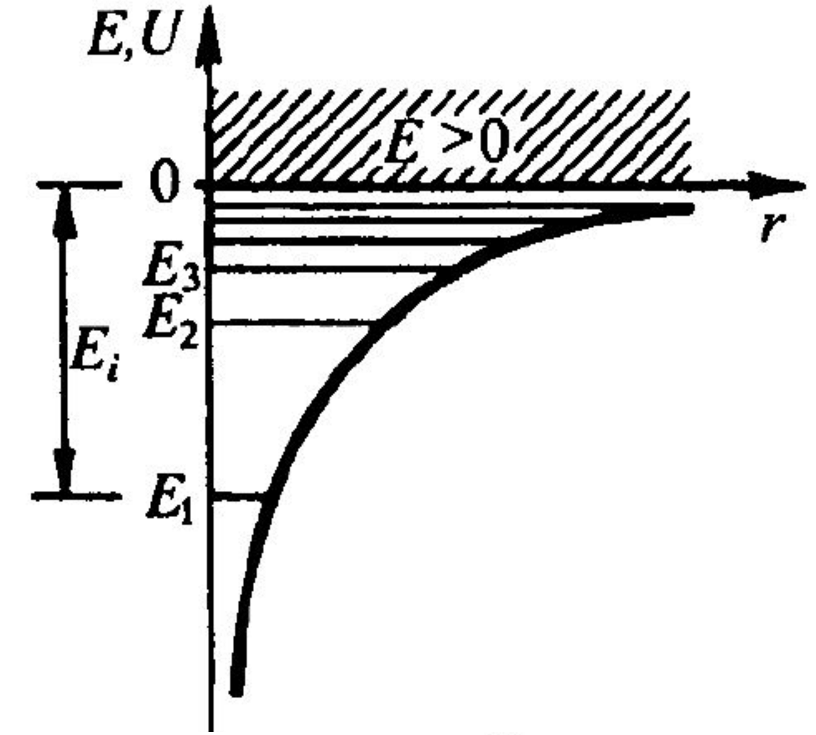
Уравнение Шредингера :

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = 0$$

Собственные значения энергии :

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{Z^2 me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}$$

$$(n = 1, 2, 3, \ldots)$$



При $E < 0$ движение электрона — ***связанное***,

$E > 0$ — ***свободное*** (атом ***ионизуется***).

<u>Нижайший</u> уровень E_1 — ***основной***, все остальные — ***возбужденные***.

Энергия ионизации атома <u>водорода</u>:

$$E_i = -E_1 = \frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2} = 13{,}55 \text{ эВ}$$

§ 9.5. Квантовые числа.

Главное квантовое число n определяет **энергетические уровни электрона** в атоме:

$$\boxed{n = 1, 2, 3, \ldots}$$

Орбитальное квантовое число l при заданном n принимает значения:

$$\boxed{l = 0, 1, 2, \ldots, (n-1)}$$

и определяет величину ***момента импульса*** (***механический орбитальный момент***) электрона в атоме:

$$L_l = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

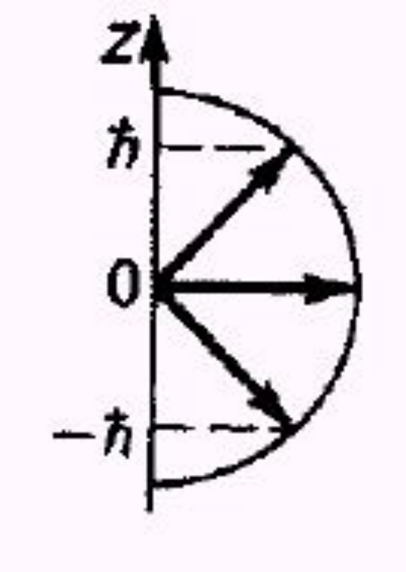
Магнитное квантовое число m при данном l принимает значения:

$$\boxed{m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l}$$

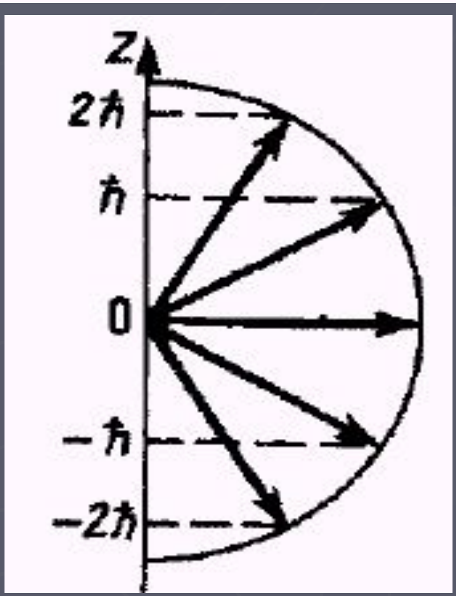
и определяет ***величину*** *момента импульса электрона в заданном направлении.*

орбитальный момент импульса электрона $\vec{L}_l$ может иметь лишь такие ориентации в пространстве, при которых ***проекция*** L_{lz} вектора $\vec{L}_l$ *на направление внешнего магнитного поля* принимает только квантованные значения, кратные $\hbar$ (***пространственное квантование***):

$$L_{lz} = m\hbar$$



$l = 1$



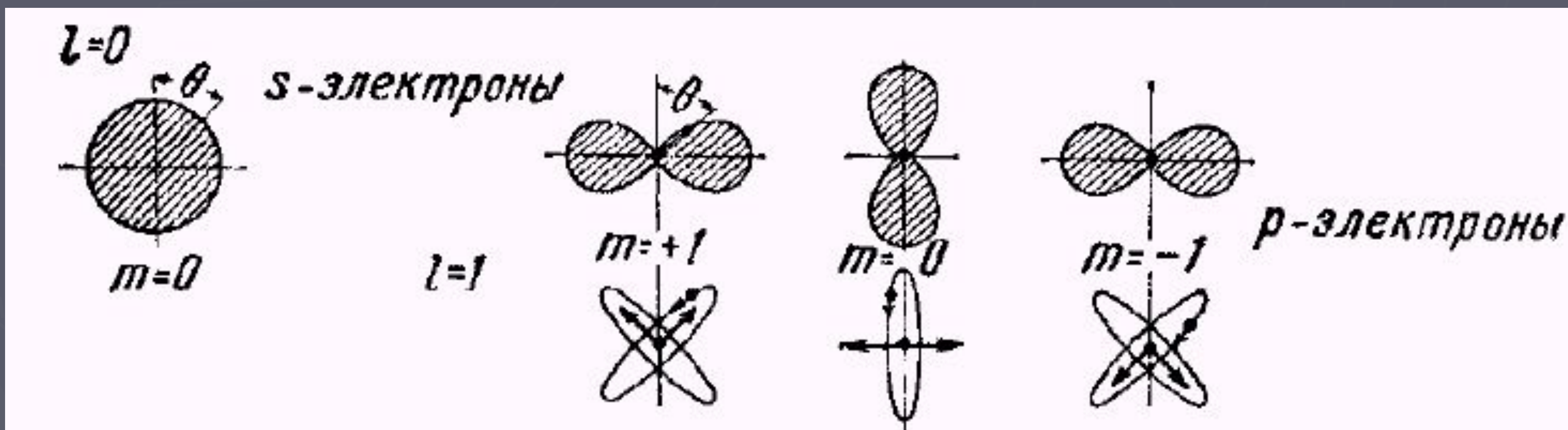
$l = 2$

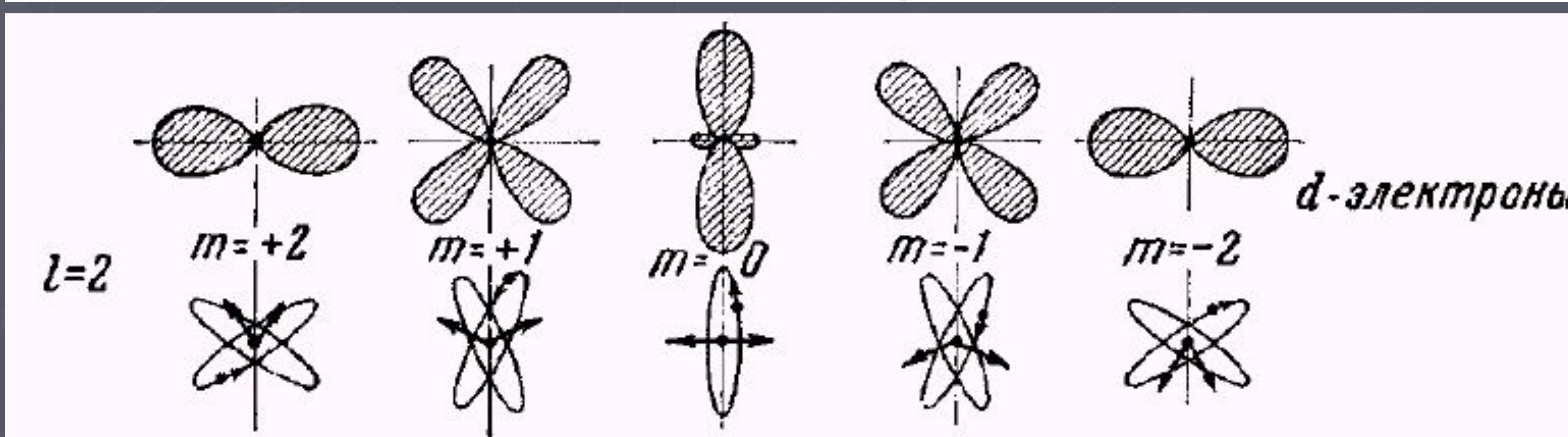
Эффект Зеемана – расщепление в магнитном поле уровня с главным квантовым числом n на $2l+1$ подуровней.

Эффект Штарка – расщепление уровней энергии во внешнем электрическом поле.

Квантовые числа **n** и ***l*** характеризуют ***размер и форму*** электронного облака, а квантовое число **m** характеризует ***ориентацию*** электронного облака в пространстве.

***l*=0** – s-состояние, s-электрон; ***l*=1** – p-состояние, p-электрон; ***l*=2** – d-состояние, d-электрон.





Правила отбора:

Для электрона существуют такие переходы, для которых :

- изменение Δl ***орбитального квантового числа*** l удовлетворяет условию

$$\Delta l = \pm 1$$

- изменение $\Delta \mathrm{m}$ ***магнитного квантового числа*** удовлетворяет условию

$$\Delta \mathrm{m} = 0, \pm 1$$

- **серия Лаймана - np→1s (n=2,3…)**
- **серия Бальмера - np→2s, ns→2p, nd→2p (n=3,4...)**

§ 9.6. Спин электрона.

Штерн и Герлах (1922 г.)

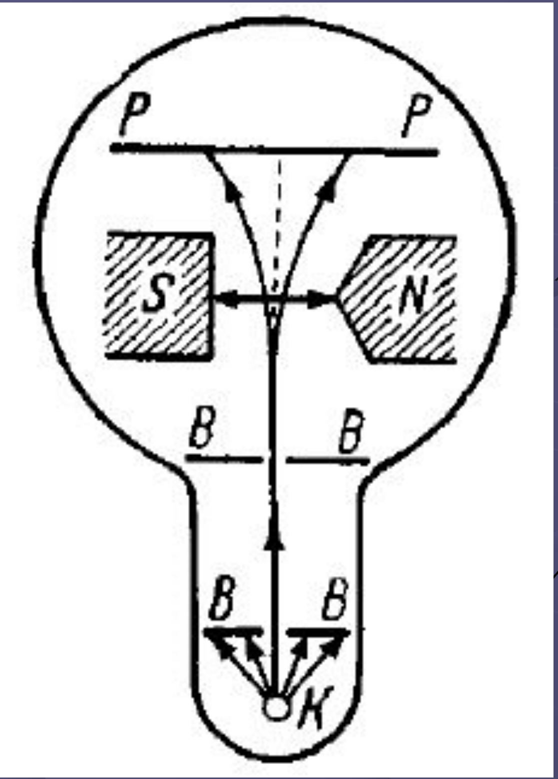
$$L_0 = \hbar\sqrt{l(l+1)} = 0$$

СПИН – собственный неуничтожимый механический момент импульса электрона

Спин квантуется по закону :

$$L_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}$$

S – спиновое квантовое число. S = 1/2.



Проекция $L_{sz} = \hbar m_s$

m_s – магнитное спиновое квантовое число $m_s = \pm 1/2$

Состояние электрона в атоме определяется набором четырех квантовых чисел:

- **главного n** (n=1, 2, 3, …)
- **орбитального *l*** (*l*=0, 1, 2, 3, n-1)
- **магнитного m** (m=0, ±1, ±2, ±3, ±*l*)
- **магнитного спинового m_s** (m= ±1/2)

§ 9.9. Распределение электронов в атоме по состояниям.

ПРИНЦИП ПАУЛИ: В одном и том же атоме не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел **n, *l*, m, m$_s$** .

Совокупность электронов в многоэлектронном атоме, имеющих одно и то же главное квантовое число n, называется ***электронной оболочкой***.

Максимальное число электронов, находящихся в состояниях определяемых данным главным квантовым числом, равно

$$Z(n) = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

В каждой из оболочек электроны распределяются по ***подоболочкам***, соответствующим данному l.

Поскольку l принимает значение от 0 до $n-1$, то *число подоболочек равно порядковому номеру* n *оболочки.*

Количество электронов в подоболочке определяется квантовыми числами m и m_s: *максимальное число электронов в подоболочке с данным l равно*

$$2(2l+1)$$

Распределение электронов по оболочкам и подоболочкам.

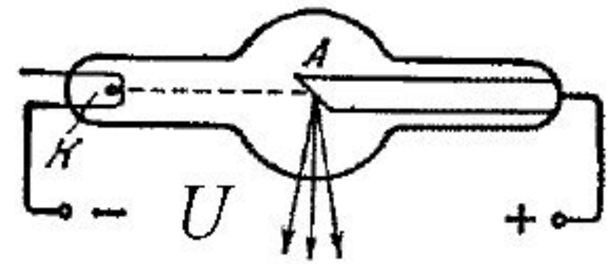
Главное квантовое число	1	2		3			4				5				
Символ оболочки	K	L		M			N				O				
Максимальное число электронов в оболочке	2	8		18			32				50				
Орбитальное квантовое число l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4
Символ подоболочки	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$	$5s$	$5p$	$5d$	$5f$	$5g$
Максимальное число электронов в подоболочке	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18

K I	1 **H** 1,00794(7) 14,01 20,28 hydrogen **водень** **водород** $1s^1$	**Периодическая система элементов**	2 **He** 4,002602(2) 0,95 4,22 helium **гелій** **гелий** $1s^2$

L II	3 **Li** 6,941(2) 453,69 1615 lithium **літій** **литий** (He)$2s^1$	4 **Be** 9,012182(3) 1560 2742 beryllium **берилій** **бериллий** (He)$2s^2$	5 **B** 10,811(7) 2349 4200 boron **бор** **бор** (He)$2s^2 2p^1$	6 **C** 12,0107(8) 3800 4300 carbon **вуглець** **углерод** (He)$2s^2 2p^2$
M III	11 **Na** 22,98977(2) 370,87 1156 sodium **натрій** **натрий** (Ne)$3s^1$	12 **Mg** 24,3050(6) 923 1363 magnesium **магній** **магний** (Ne)$3s^2$	13 **Al** 26,981538 933,47 2792 aluminium **алюміній** **алюминий** (Ne)$3s^2 3p^1$	14 **Si** 28,0855(3) 1687 3173 silicon **кремній** **кремний** (Ne)$3s^2 3p^2$
N	19 **K** 39,0983(1) 336,53 1032 potassium **калій** **калий** (Ar)$4s^1$	20 **Ca** 40,078(4) 1115 1757 calcium **кальцій** **кальций** (Ar)$4s^2$	21 **Sc** 44,955910 1814 3103 scandium **скандій** **скандий** (Ar)$4s^2 3d^1$	22 **Ti** 47,867(1) 1941 3560 titanium **титан** **титан** (Ar)$4s^2 3d^2$

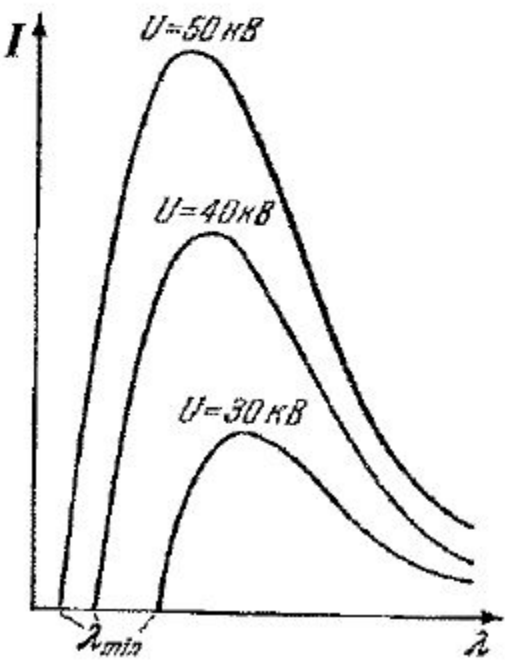
§ 9.10. Рентгеновское излучение.

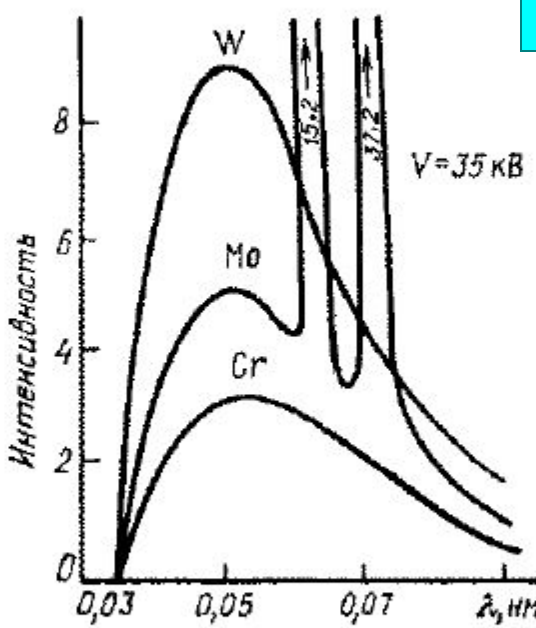
рентгеновская трубка, в которой вылетающие с катода K электроны бомбардируют анод A (антикатод), изготовленный из тяжелых металлов (W, Cu, Pt и т.д.).



состоит из *сплошного спектра* ***тормозного излучения***, возникающего при торможении электронов в аноде, и *линейчатого спектра* ***характеристического излучения***, определяемого материалом анода.

Граница сплошного спектра – λ_{min} :

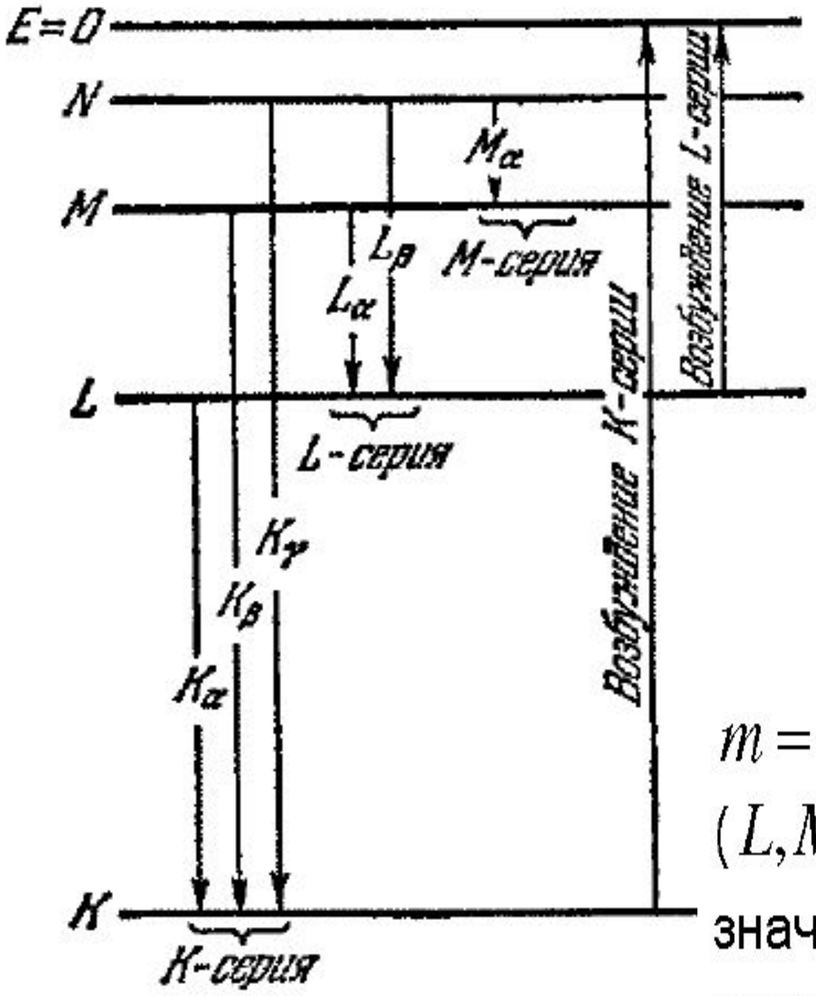




$$E_{\max} = h\nu_{\max} = eU$$

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}}$$

$$\boxed{\lambda_{\min} = \frac{ch}{eU} = \frac{ch}{E_{\max}}}$$



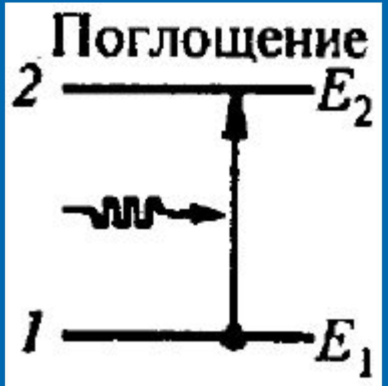
Закон МОЗЛИ :

$$\nu = R(Z-\sigma)^2\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$

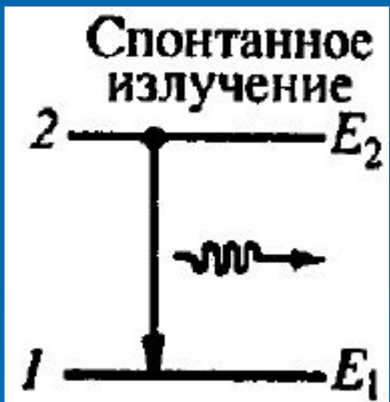
где R — постоянная Ридберга, $m=1,2,3,\ldots$ определяет рентгеновскую серию $(L, M, N, \ldots)$, n принимает целочисленные значения начиная с $m+1$ (определяет отдельную линию $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ соответствующей серии), σ — постоянная экранирования, учитывающая экранирование данного электрона от атомного ядра другими электронами атома.

§ 9.12. Поглощение. Спонтанное и вынужденное излучение.

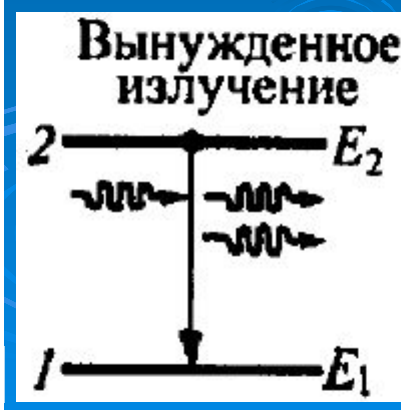
1. **Поглощение.** Если атом находится в основном состоянии 1, то под действием внешнего излучения может осуществиться вынужденный переход в возбужденное состояние 2, приводящий к поглощению излучения.



2. **Спонтанное излучение.** Атом, находясь в возбужденном состоянии 2, может спонтанно (без внешних воздействий) перейти в основное состояние, испуская при этом фотон с энергией $h\nu = E_2 - E_1$. Процесс испускания фотона возбужденным атомом *без внешних воздействий* называется ***спонтанным излучением.***

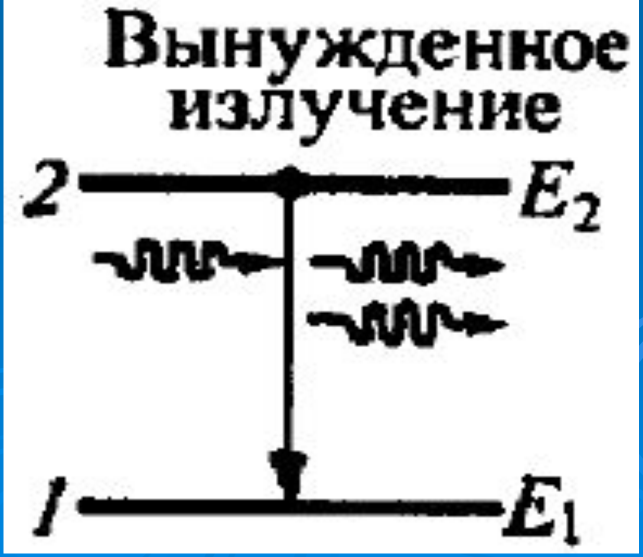


3. **Вынужденное излучение.** атом, находящийся в возбужденном состоянии 2, действует внешнее излучение с частотой, удовлетворяющей условию $h\nu = E_2 - E_1$, то возникает ***вынужденный (индуцированный) переход*** в основное состояние 1 с излучением фотона той же энергии $h\nu = E_2 - E_1$ ***дополнительно*** к тому фотону, под действием которого произошел переход.



§ 9.13. ЛАЗЕРЫ.

3. **Вынужденное излучение.** атом, находящийся в возбужденном состоянии 2, действует внешнее излучение с частотой, удовлетворяющей условию $h\nu = E_2 - E_1$, то возникает ***вынужденный (индуцированный) переход*** в основное состояние 1 с излучением фотона той же энергии $h\nu = E_2 - E_1$ ***дополнительно*** к тому фотону, под действием которого произошел переход.



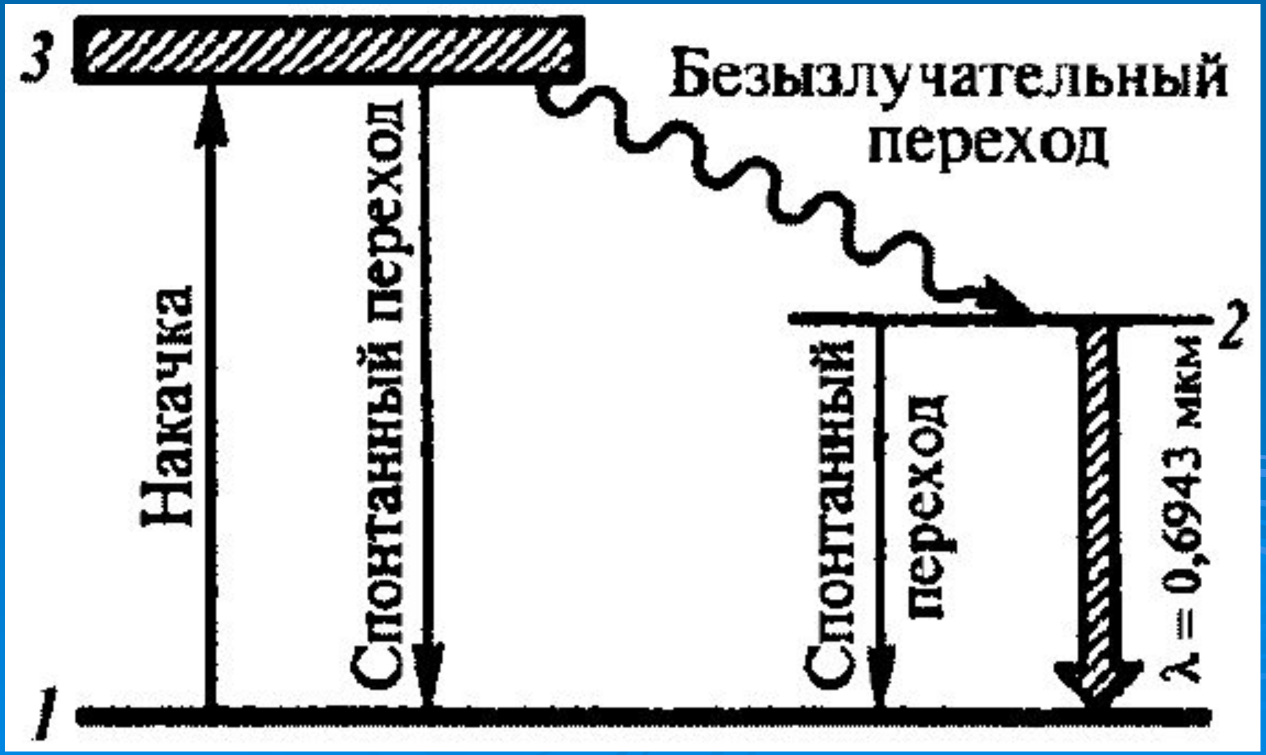
Эффект усиления излучения в активных средах используется в **оптических квантовых генераторах**, или **лазерах** (**L**ight **A**mplification of **S**timulated **E**mission of **R**adiation).

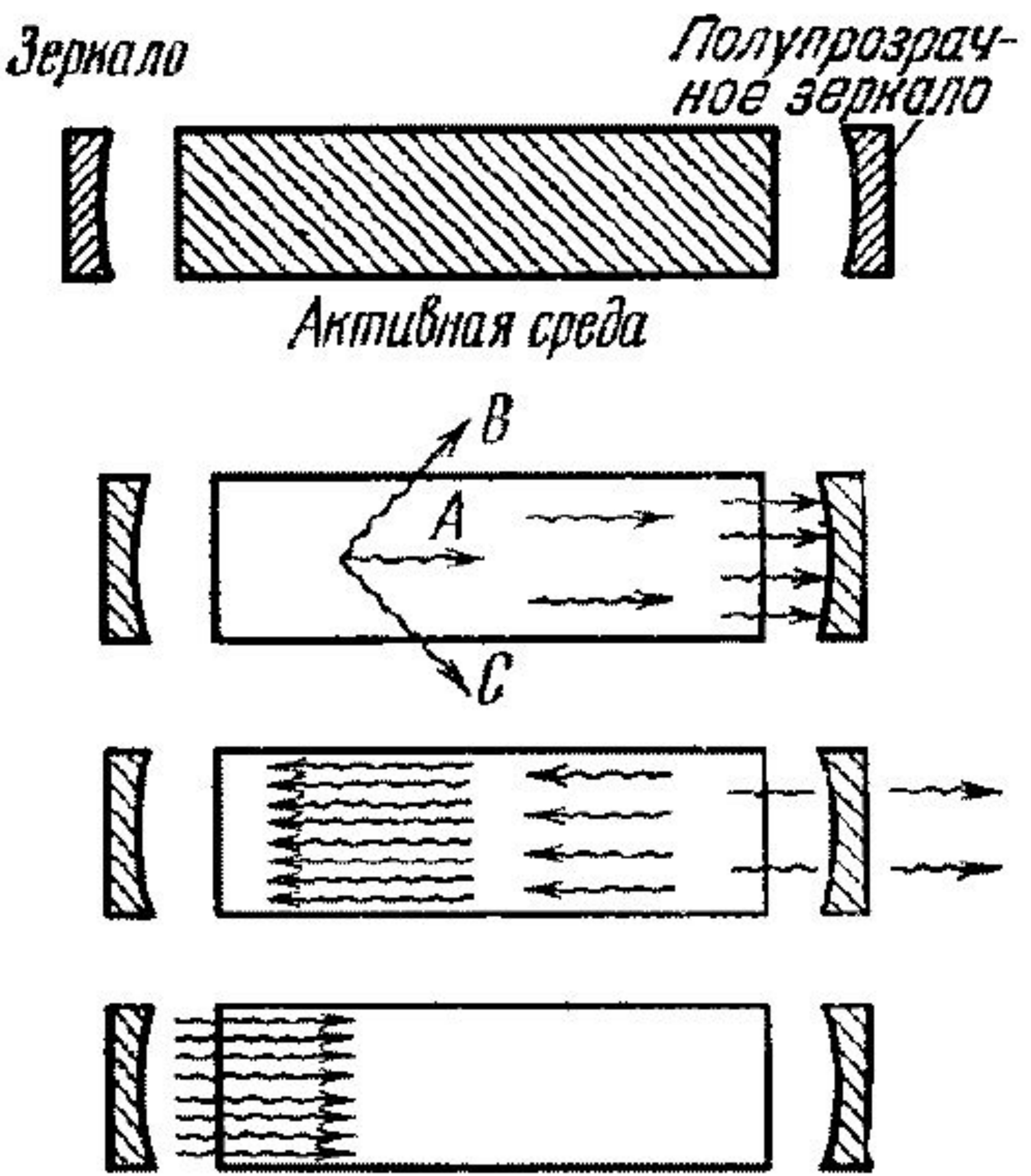
Лазеры подразделяются:

— *по типу активной среды* (твердотельные, газовые, полупроводниковые и жидкостные);

— *по методам накачки* (оптические, тепловые, химические, электроионизационные и др.);

— *по режиму генерации* (непрерывного или импульсного действия).





Зеркало
Полупрозрачное зеркало
Активная среда
B
A
C

Свойства лазерного излучения:

1. временная и пространственная когерентность

$\tau \sim 10^{-3}$ с, $l = c \cdot \tau \sim 10^{5}$ м.

2. строгая монохроматичность

$\Delta\lambda < 10^{-11}$ м

3. большая плотность энергии

$\sim 10^{10}$ Вт/м^2

4. малое угловое расхождение пучка

(в 10^4 раз меньше у прожектора)