

Глава 9. Элементы квантовой механики.

Квантовая физика атомов и молекул.

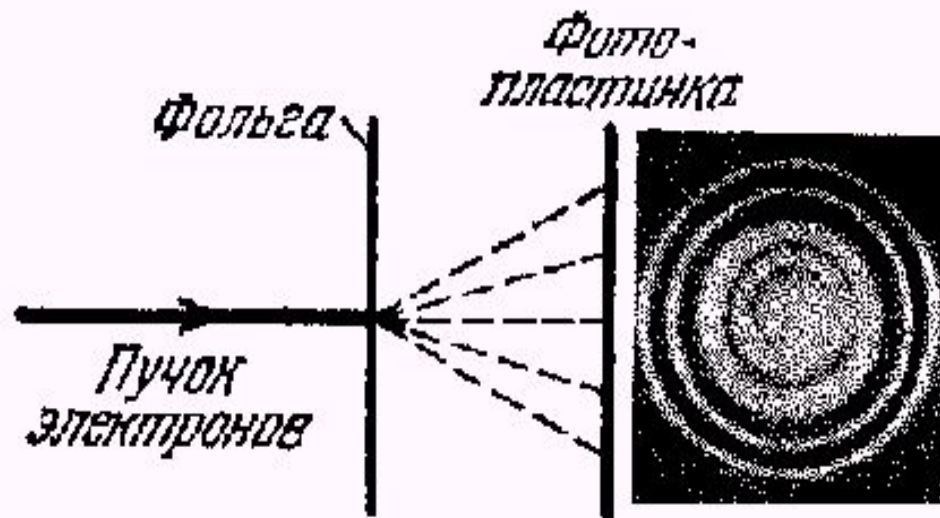
§ 9.1. Гипотеза де Бройля.

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:

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



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

$$\Delta x \Delta p_x \geq h,$$

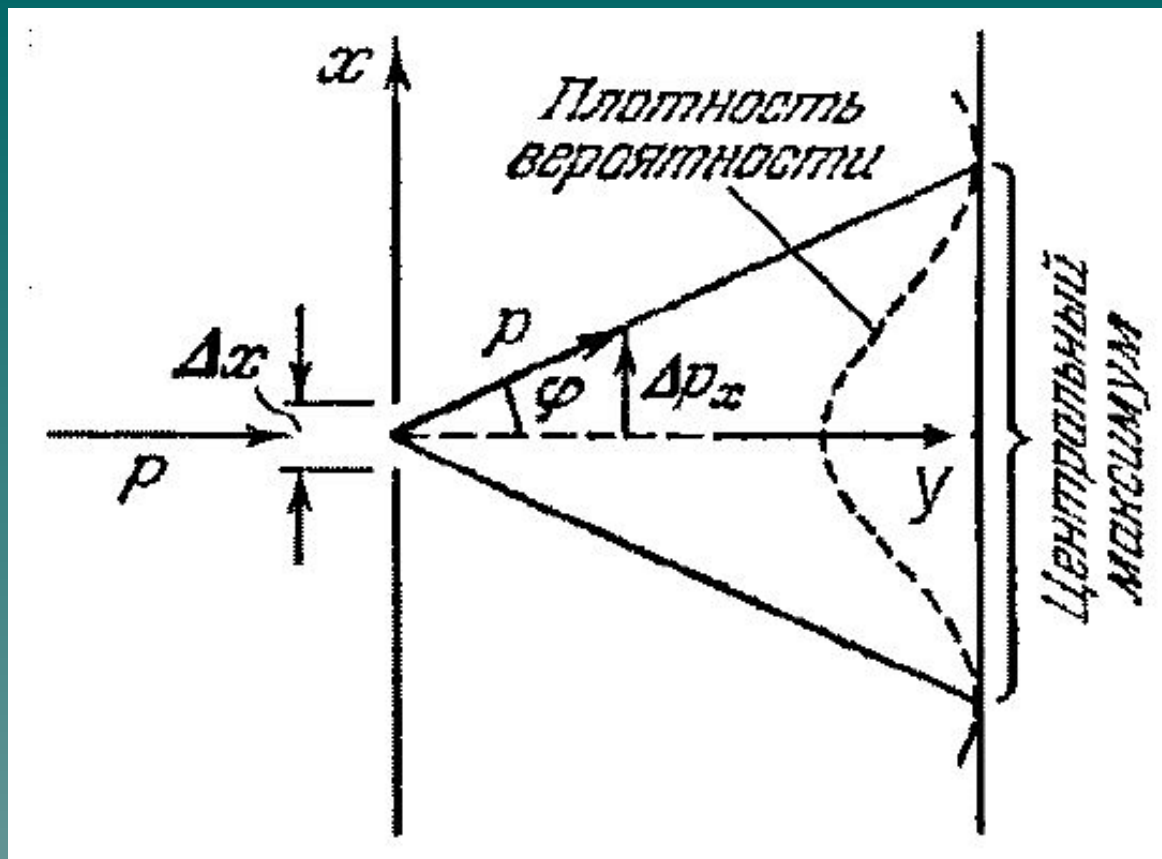
$$\Delta y \Delta p_y \geq h,$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq h$$

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

Соотношение неопределенностей — квантовое ограничение применимости классической механики к микрообъектам.

$$\Delta E \Delta t \geq h$$



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

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

$$\Delta x \Delta p_x \geq h,$$

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

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

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

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

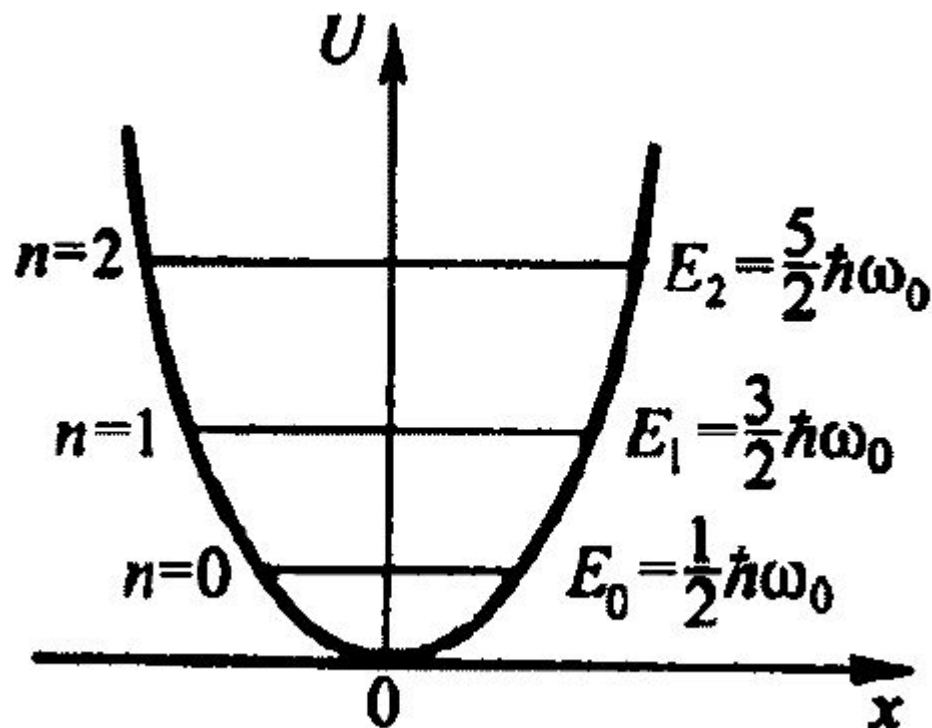
$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

Уравнение Шредингера для стационарных состояний.

§ 9.3. Гармонический осциллятор в квантовой механике.

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

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



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

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

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 $Z = 1$)

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

r — расстояние между электроном и ядром

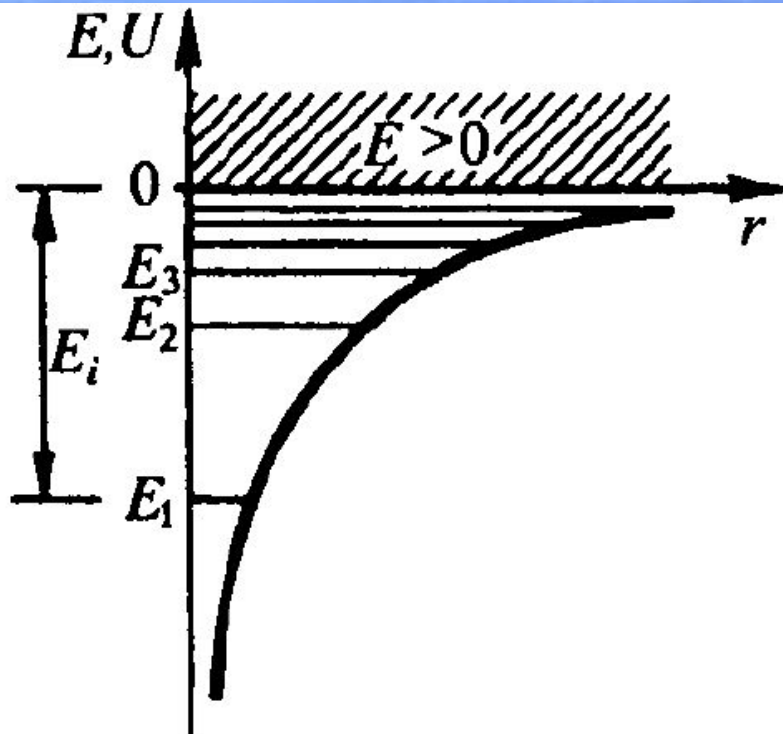
Уравнение Шредингера :

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

Собственные значения энергии :

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

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



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

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

Нижайший уровень E_1 — **основной**, все остальные — **возбужденные**.

Энергия ионизации атома водорода:

$$E_i = -E_1 = \frac{m e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} = 13,55 \text{ эВ}$$

§ 9.5. Квантовые числа.

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

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

Орбитальное квантовое число l при заданном n принимает значения:

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$$

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

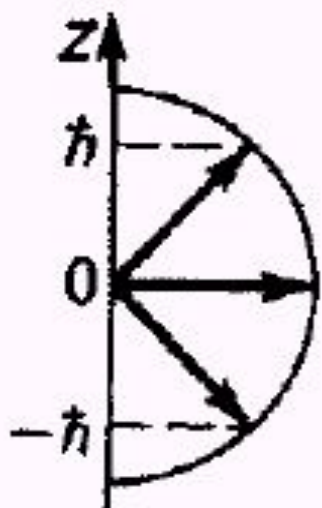
$$L_l = \hbar \sqrt{l(l + 1)}$$

Магнитное квантовое число m при данном l принимает значения:

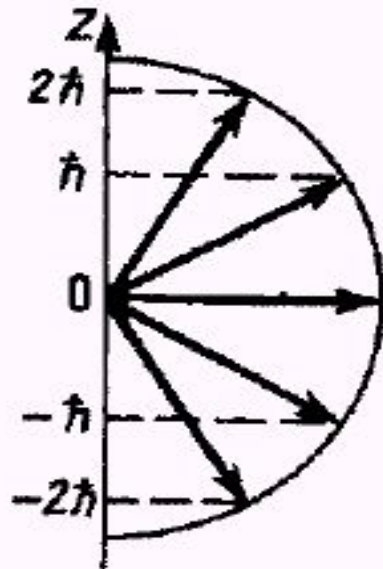
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

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**):



$$l = 1$$



$$l = 2$$

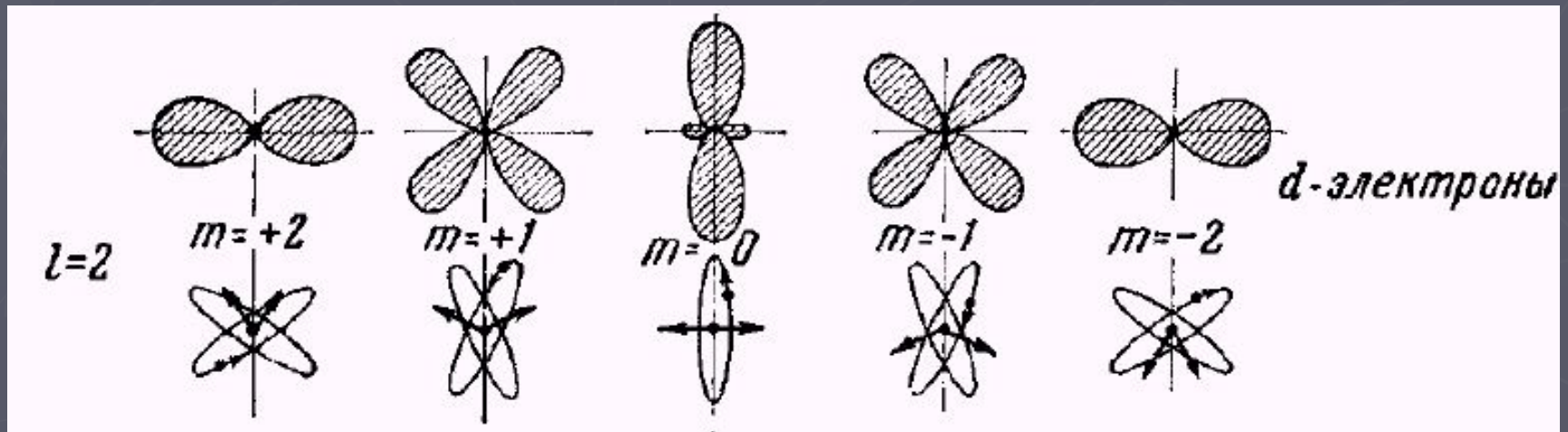
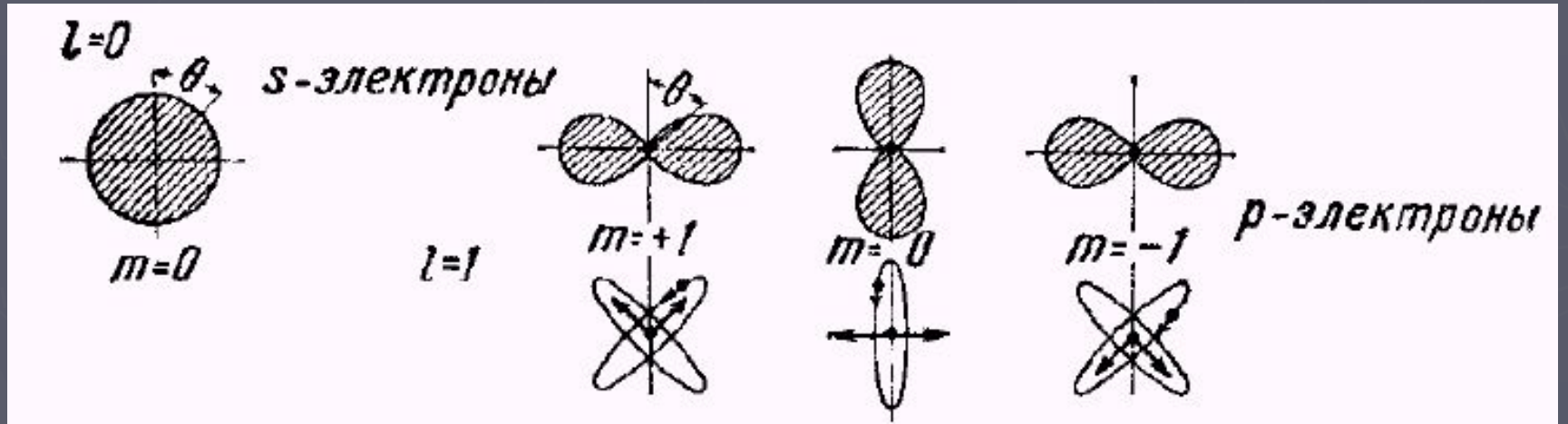
$$L_{lz} = m\hbar$$

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 Δm *магнитного квантового числа* удовлетворяет условию

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

- **серия Лаймана** - $np \rightarrow 1s$ ($n=2,3,\dots$)
- **серия Бальмера** - $np \rightarrow 2s$, $ns \rightarrow 2p$, $nd \rightarrow 2p$ ($n=3,4,\dots$)

§ 9.6. Спин электрона.

Штерн и Герлах (1922 г.)

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

СПИН – собственный неуничтожимый механический момент импульса электрона

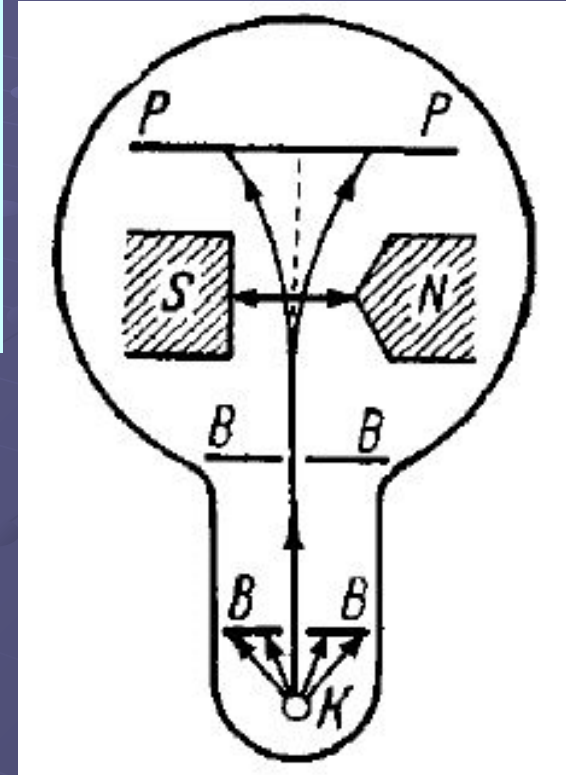
Спин квантуется по закону :

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

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** ($n=1, 2, 3, \dots$)
- **орбитального l** ($l=0, 1, 2, 3, n-1$)
- **магнитного m** ($m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm l$)
- **магнитного спинового m_s** ($m_s = \pm 1/2$)

§ 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 l и m_l : 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	<i>K</i>	<i>L</i>		<i>M</i>			<i>N</i>				<i>O</i>				
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	<i>1s</i>	<i>2s</i>	<i>2p</i>	<i>3s</i>	<i>3p</i>	<i>3d</i>	<i>4s</i>	<i>4p</i>	<i>4d</i>	<i>4f</i>	<i>5s</i>	<i>5p</i>	<i>5d</i>	<i>5f</i>	<i>5g</i>
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
 $1s^1$

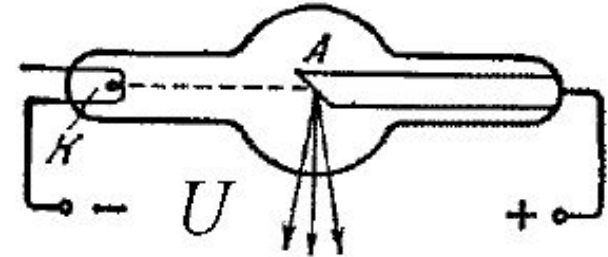
Периодическая система элементов

2
He
4,002602(2)
0,95 4,22
helium
гелій
гелий
 $1s^2$

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

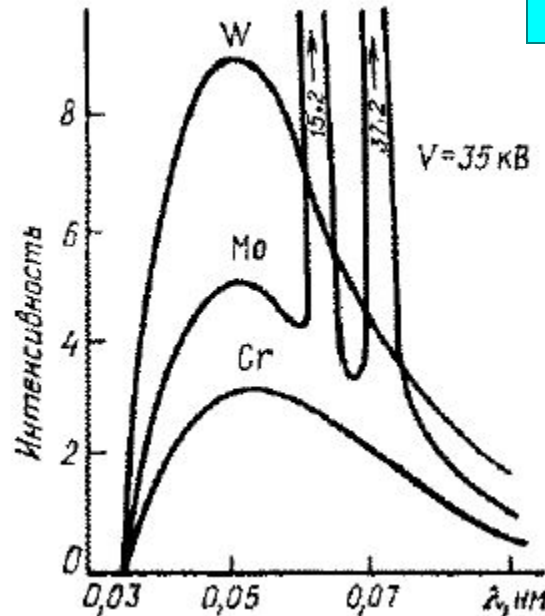
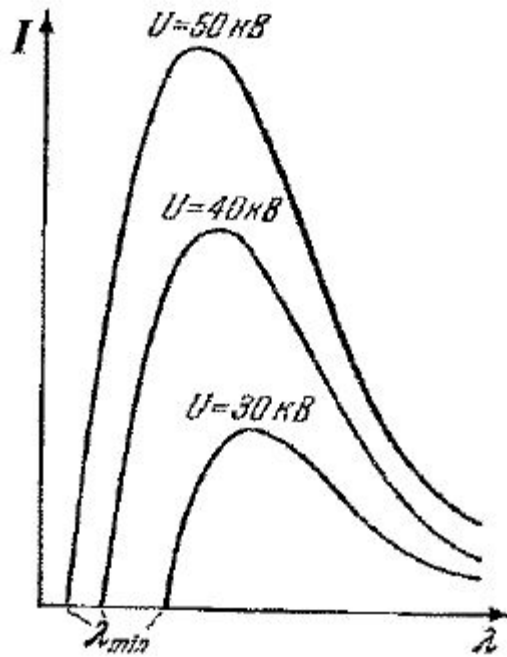
§ 9.10. Рентгеновское излучение.

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.

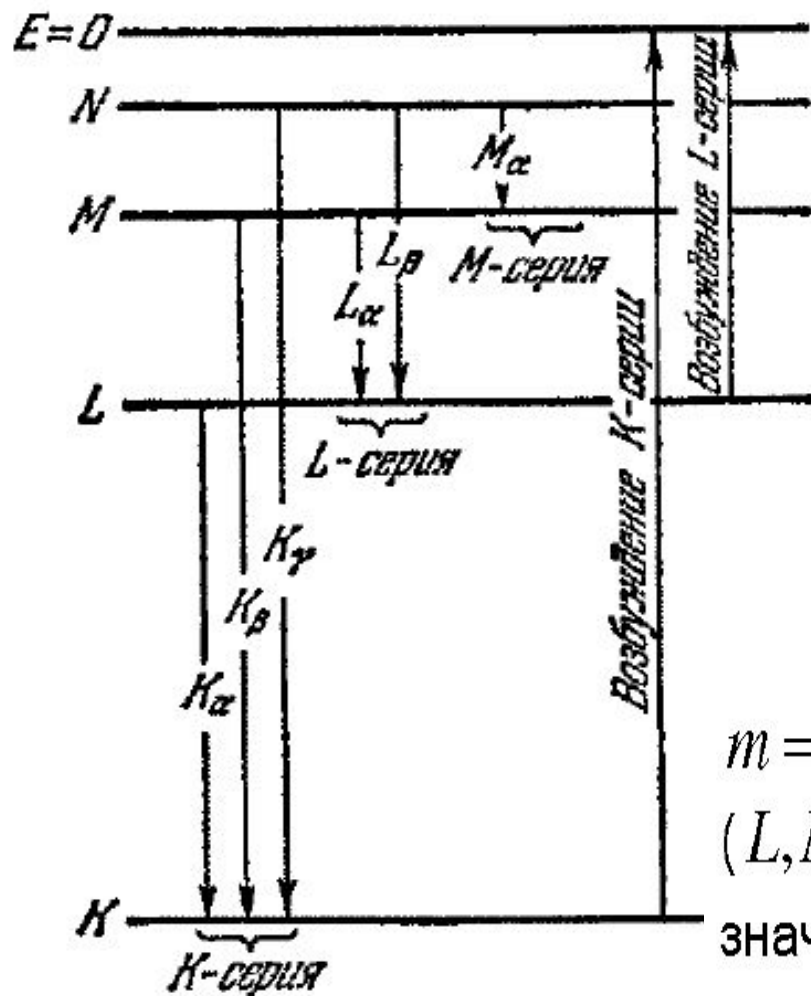
Граница сплошного спектра – λ_{\min} :



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

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

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



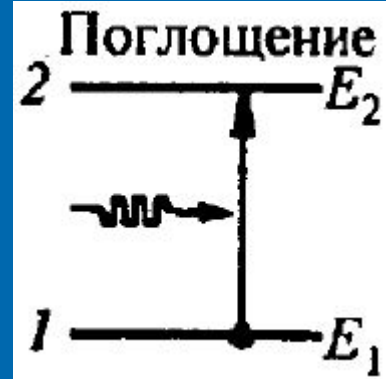
Закон МОЗЛИ :

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

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

§ 9.12. Поглощение. Спонтанное и вынужденное излучение.

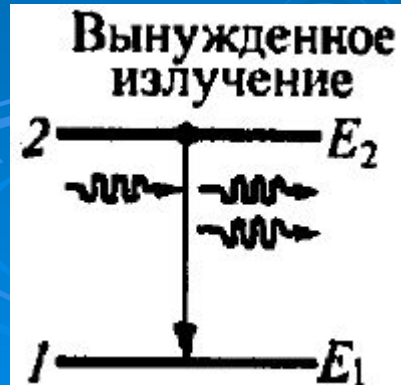
1. **Поглощение.** Если атом находится в основном состоянии 1, то под действием внешнего излучения может осуществиться вынужденный переход в возбужденное состояние 2, приводящий к поглощению излучения.



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.

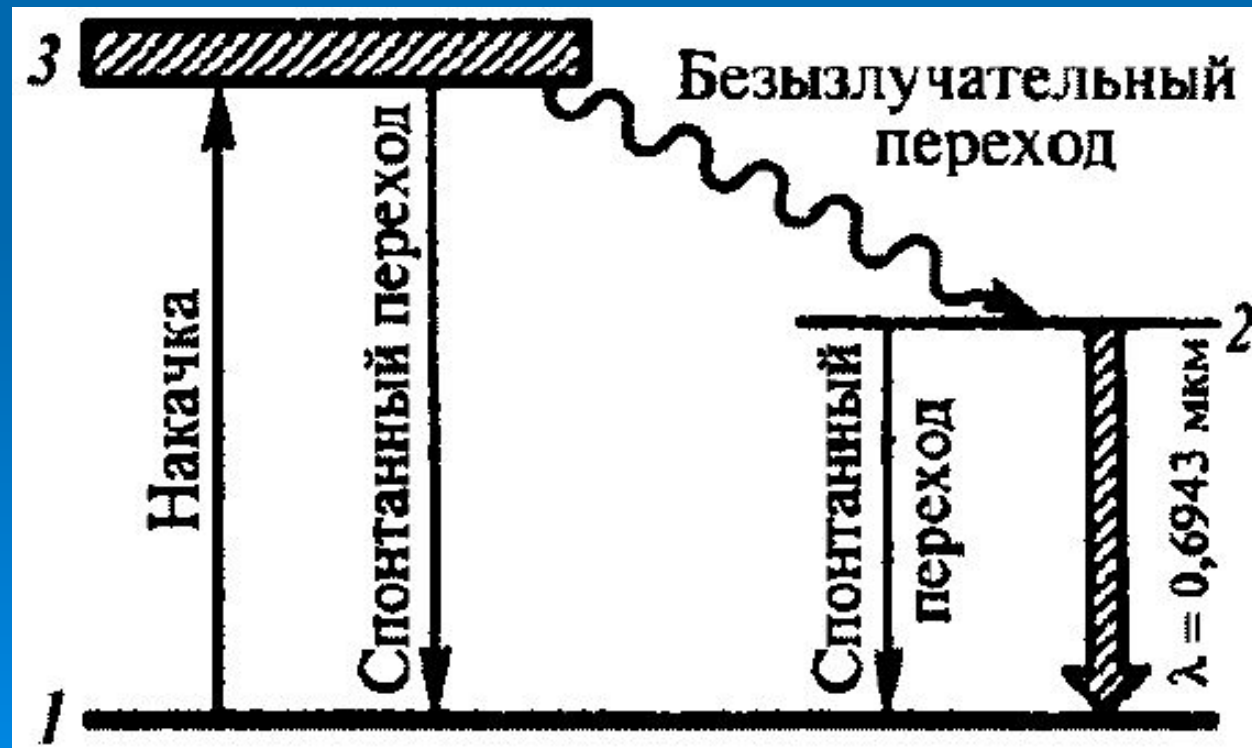
3. **Вынужденное излучение.** атом, находящийся в возбужденном состоянии 2, действует внешнее излучение с частотой, удовлетворяющей условию $h\nu = E_2 - E_1$, то возникает **вынужденный (индуцированный) переход** в основное состояние 1 с излучением фотона той же энергии $h\nu = E_2 - E_1$ **дополнительно**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



Эффект усиления излучения в активных средах используется в **оптических квантовых генераторах**, или **лазерах** (Light Amplification of Stimulated Emission of Radiation).

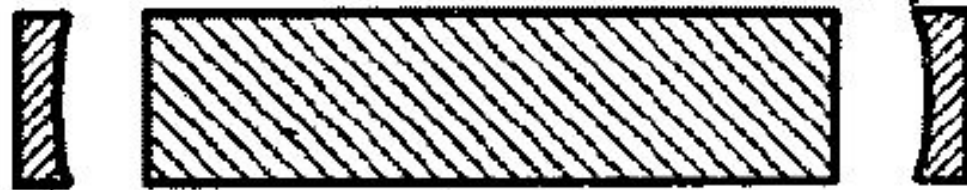
Лазеры подразделяются:

- 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).

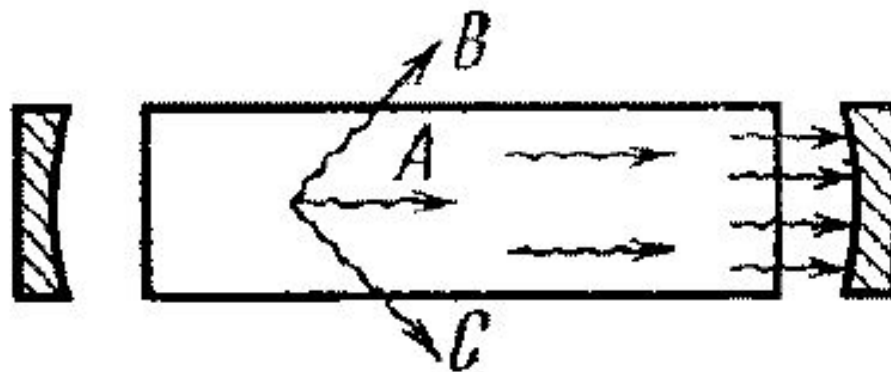


Зеркало

*Полупрозрач-
ное зеркало*



Активная среда



Свойства лазерного излучения

1. временная и пространственная когерентность

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

2. строгая монохроматичность

$$\Delta\lambda < 10^{-11} \text{ м}$$

3. большая плотность энергии

$$\sim 10^{10} \text{ Вт/м}^2$$

4. малое угловое расхождение пучка

(в 10^4 раз меньше у прожектора)

