

Соотношения неопределенностей



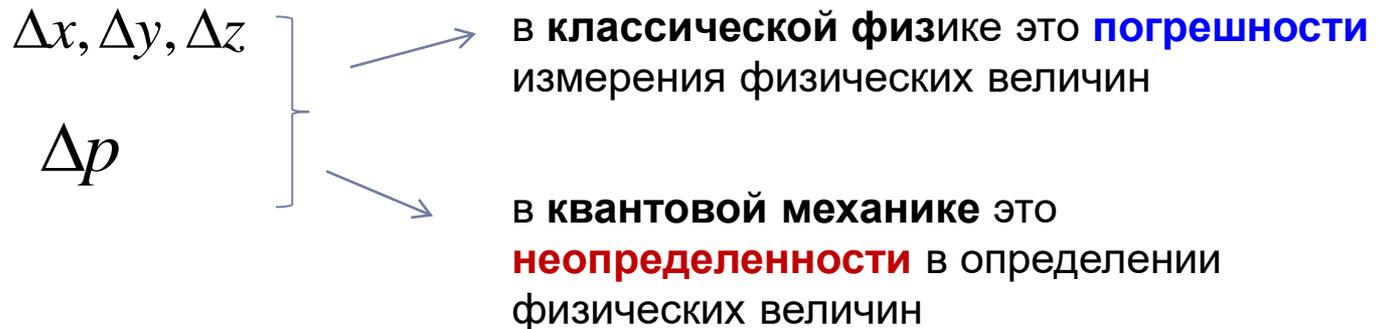
**Вернер
Гейзенберг**
(1901–1976)

Из-за двойственной корпускулярно-волновой природы частиц вещества, для описания микрочастиц используются то волновые, то корпускулярные представления.

Необходимо внести некоторые ограничения в применении к объектам микромира понятий классической механики.

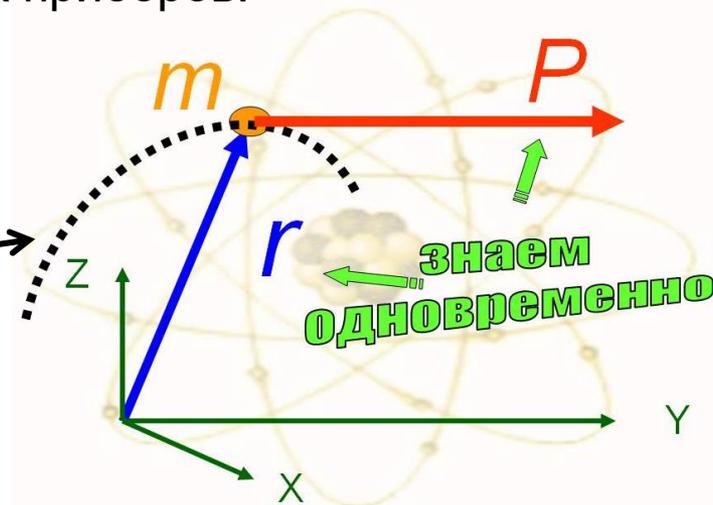
Такие ограничения сформулировал в 1927 году В. Гейзенберг.

В классической физике положение частицы определяется координатами (x, y, z) а состояние импульсом частицы – p .



В **классической физике** погрешности измерения физических величин Δx , Δy , Δz определяются совершенством измерительных приборов.

Можно **одновременно** точно определить и **координаты частицы**, и ее **импульс** (классическая частица движется по определенной траектории).



В квантовой механике существуют **принципиальные ограничения на точность измерения физических величин**, которые не связаны с несовершенством измерительных приборов, а являются следствием двойственной корпускулярно-волновой природы.

Микрочастицы проявляют волновые свойства.

Волна представляет собой протяженный объект, «заполняющий» определенную область пространства

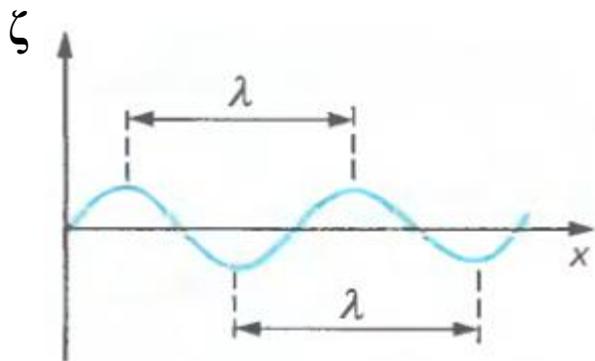


Волновая функция частицы с точно определенным импульсом

Для микрочастиц нельзя

- *одновременно точно определить координаты и импульс*
- *понятие траектории неприменимо*

Пример 1. Монохроматическая волна.



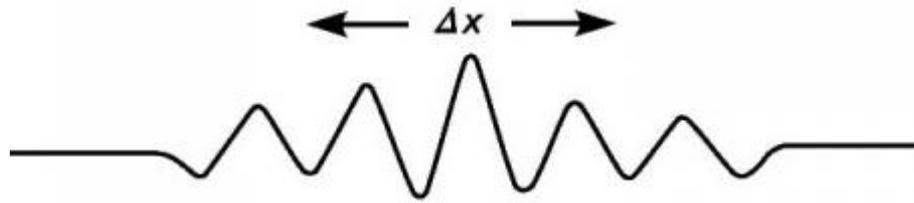
$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Если $\lambda = \text{const}$, то $p = \text{const}$  $\Delta p = 0$

$$\Delta x = \infty$$



Пример 2. Локализованная в некотором интервале волна – **волновой пакет**.



Волновой пакет образует суперпозиция монохроматических волн с различными значениями длин волн от λ до $\lambda + \Delta\lambda$

Интервалу $\Delta\lambda$ соответствует интервал Δp , причем, чем уже Δx , тем более широкий интервал $\Delta\lambda$ и Δp .

В пределе при $\Delta x \rightarrow 0$ имеем $\Delta p = \infty$.

Увеличение в определенности локализации волны (уменьшение в неопределенности координаты) связано с одновременным возрастанием в неопределенности импульса.

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\geq h \\ \Delta y \Delta p_y &\geq h \\ \Delta z \Delta p_z &\geq h \end{aligned} \right\} \text{Соотношения неопределенностей} \\ \text{координат и импульса (Гейзенберг)}$$

$\Delta E \Delta t \geq h$ - соотношение неопределенности энергии и времени

Это соотношение означает, что определение энергии с точностью ΔE должно занять интервал времени, равный, по меньшей мере

$$\Delta t \sim \frac{h}{\Delta E}$$

Пример 3

В пучке электронов, движущихся со скоростью $v_x = 10^8 \text{ м/с}$

$\Delta v_x \approx 10^4 \text{ м/с}$ (предположим, что скорость определяют с точностью 0,01%)

$$\Delta x = \frac{h}{m\Delta v} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{9,1 \times 10^{-31} \times 10^4} = 7,27 \times 10^{-6} \text{ м}$$

положение электрона может быть определено до тысячных долей миллиметра

Можно говорить о движении электрона по определенной траектории

Движение электрона можно описывать законами классической механики

Пример 4

Электрон, движущийся в атоме водорода, имеет скорость $v_x \approx 2,3 \times 10^6 \text{ м/с}$

Неопределенность координаты порядка размеров самого атома $\Delta x \approx 10^{-10} \text{ м}$

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{9,1 \times 10^{-31} \times 10^{-10}} = 7,27 \times 10^6 \text{ м/с}$$

Неопределенность скорости в несколько раз больше самой скорости!

Нельзя говорить о движении электрона по определенной траектории и применять законы классической механики

Вывод: Соотношение неопределенностей является квантовым ограничением применимости классической механике к микрообъектам.



Волновая функция

Состояние частицы в классической физике задается координатами и скоростью (импульсом). В силу соотношений неопределенностей такое задание состояний микрочастиц в квантовой механике теряет смысл.

Каждой микрочастице ставится в соответствие некоторая функция, значение которой зависит от координат и времен: $\Psi(x, y, z, t)$ - «пси»-функция

Формально пси-функция обладает свойством классической волны, поэтому ее часто называют *волновой функцией*.

Волновая функция является основным носителем информации о волновых и квантовых свойствах частиц и полностью описывает их состояние.

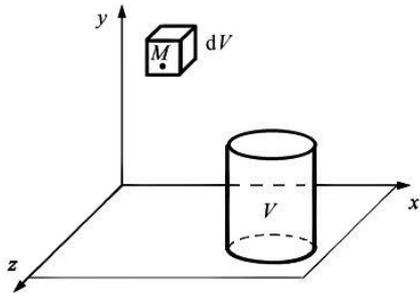
Состояние микрочастицы в квантовой механике задает **волновая функция**.

$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{-i\omega t}$ - волновая функция или «пси»-функция

Для стационарных состояний волновая функция не зависит от времени $\psi(x, y, z)$

 (Средние значения величин не зависят от времени)

Физический смысл имеет не сама ψ -функция, а квадрат ее модуля (интенсивность волны де Бройля):



$|\psi(x, y, z)|^2$ - **плотности вероятности**,
т.е. вероятность обнаружения частицы
в данной точке

$|\psi(x, y, z)|^2 \Delta V$ - вероятность обнаружения
частицы в некоторой точке
объема ΔV

$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dV = 1$ - **условие нормировки** (вероятность достоверного события -
обнаружить частицу где-нибудь в бесконечном объеме – равна 1)

Функция ψ должна быть:

- **конечной** (вероятность не может быть больше единицы);
- **однозначной** (вероятность не может быть неоднозначной величиной);
- **непрерывной** (вероятность не может меняться скачком);

непрерывными должны быть также **частные производные волновой функции**

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x}, \frac{\partial \Psi}{\partial y} \text{ и } \frac{\partial \Psi}{\partial z}$$

Волновая функция ψ является основной характеристикой состояния микробъектов
и позволяет рассчитать среднее значение любой физической величины

$$\langle r \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} r |\Psi|^2 dV$$



Уравнение Шредингера

Уравнением, описывающим движение микрочастицы в различных силовых полях является уравнение Шредингера (1926г.)

В квантовой механике уравнение Шредингера играет такую же роль, как и уравнения движения Ньютона в классической механике.

Для **стационарных состояний** (состояний с фиксированной энергией):

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)\psi = 0 \quad \text{- уравнение Шредингера} \quad (1)$$

ψ - волновая функция

m - масса микрочастицы

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

Δ - оператор Лапласа

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

E - полная энергия микрочастицы

$U(x, y, z)$ - потенциальная энергия микрочастицы (задает потенциальное поле, в котором движется частица)

Уравнение (1) имеет решения, удовлетворяющие **стандартным условиям** не при всех значениях E (выступающей параметром уравнения), а лишь при определенных значениях, которые называют **собственными значениями энергии**:

$$(E_1, E_2, E_3 \text{ и т.д.})$$

Волновые функции, соответствующие **собственным значениям энергии**, называют **собственными функциями**:

$$(\psi_1, \psi_2, \psi_3 \text{ и т.д.})$$

Решить уравнение Шредингера – значит найти **собственные значения энергии** и **собственные функции**.

Совокупность **собственных значений энергии** микрочастицы называют энергетическим спектром частицы.

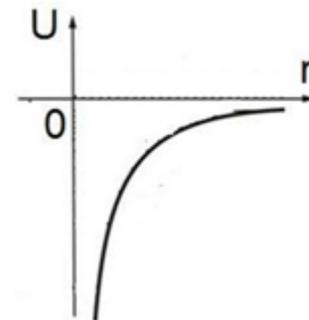
Энергетический спектр может быть сплошным или дискретным.



Атом водорода в квантовой механике

Система: ядро с зарядом $+Ze$ и один электрон

При $Z=1$	H	(атом водорода)
При $Z=2$	He ⁺	водородоподобные ионы
При $Z=3$	Li ⁺⁺	
При $Z=4$	Be ⁺⁺⁺	



Полная энергия системы

Потенциальная энергия системы

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

r - расстояние между электроном и ядром

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

- уравнение Шредингера для водородоподобного иона

Можно показать: уравнение Шредингера имеет однозначные, конечные и непрерывные решения для любых положительных значений полной энергии: $E > 0$ (свободный электрон);

для дискретного ряда отрицательных значений энергии: $E < 0$ (связанный электрон)



Результат решения:

Собственные значения энергии

$$E_n = -\frac{Rch}{n^2} Z^2$$

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

$R = 1,097 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ - постоянная Ридберга

h - постоянная Планка

c - скорость света

n - **главное квантовое число**

Совокупность значений E_n - **энергетический спектр** атома водорода



дискретный спектр (E_1, E_2, E_3 и т.д.) - **энергия квантуется**

Состояние с **наименьшей** энергией E_1 - **основное состояние**

$$E_1 = -\frac{1,09 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 \times 6,63 \times 10^{-34}}{1^2} = -21,7 \times 10^{-19} \text{ Дж} = -13,6 \text{ эВ}$$



- 1) $E_n < 0$ 2) $n \uparrow \rightarrow E_n \uparrow$ 3) $E_\infty = 0$

возбужденные состояния ($n > 1$)

основное состояние ($n = 1$)

Квантование энергии атома водорода следует непосредственно из решения уравнение Шредингера.

$E_\epsilon = E_n - E_1$ - энергия возбуждения (энергия, которую надо сообщить электрону в атоме в основном состоянии, чтобы перевести его в возбужденное состояние)

$E_i = E_\infty - E_1 = 0 - \left(-\frac{Rch}{1^2}\right) = 13,6\text{эВ}$ - энергия ионизации (энергия, которую надо сообщить электрону в атоме в основном состоянии, чтобы перевести его в ионизированное состояние, состояние соответствующее $n=\infty$)

$U_\epsilon = \frac{E_\epsilon - E_1}{e}$ - потенциал возбуждения

$U_i = \frac{E_i - E_1}{e}$ - потенциал ионизации



Спектр атома водорода

Переходя после возбуждения на нижележащий уровень, электрон излучает фотон, длину волны излучения для атома водорода можно рассчитать по формуле

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

где m определяет номер уровня, с которого электрон переходит, n – на который;
 $R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ - постоянная Ридберга.

Спектр излучения состоит из набора некоторого числа линий – это **линейчатый спектр излучения**.

В зависимости от значения числа n различают спектральные серии:

- серия Лаймана ($n = 1; m = 2, 3, 4, \dots$),
- серия Бальмера ($n = 2; m = 3, 4, 5, \dots$),
- серия Пашена ($n = 3; m = 4, 5, 6, \dots$),
- серия Пфунда ($n = 4; m = 5, 6, 7, \dots$) ...

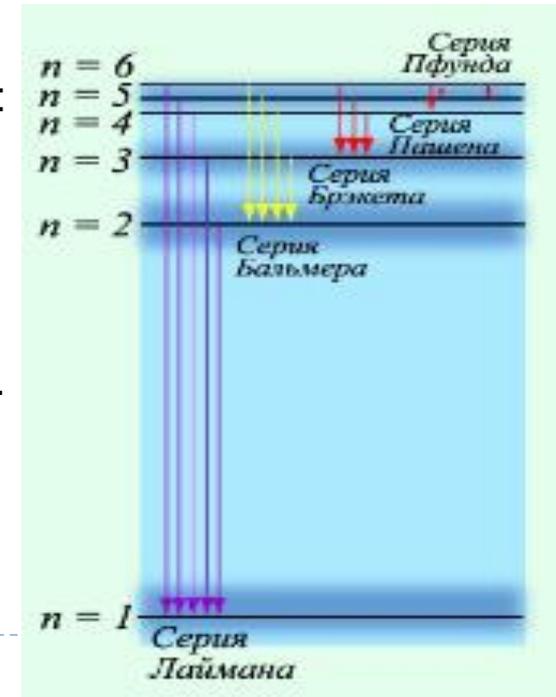
Первые четыре линии серии Бальмера лежат в видимой области спектра.



спектр излучения



спектр поглощения



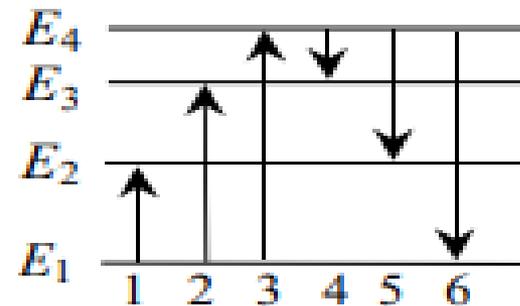
1. На рисунке представлена диаграмма энергетических уровней атома.

А- Какой из указанных переходов (1, 2, 3, 4, 5, 6) соответствует поглощению света с наименьшей длиной волны? Ответ обоснуйте.

В- Какой из указанных переходов (1, 2, 3, 4, 5, 6) соответствует поглощению света с наибольшей длиной волны? Ответ обоснуйте.

С- Какой из указанных переходов (1, 2, 3, 4, 5, 6) соответствует излучению света с наименьшей длиной волны? Ответ обоснуйте.

Д- Какой из указанных переходов (1, 2, 3, 4, 5, 6) соответствует излучению света с наибольшей длиной волны? Ответ обоснуйте.



2. Для ионизации атома водорода требуется энергия $E = 13,6$ эВ.

Ионизировать атом можно ударом электрона, разогнанного внешним электрическим полем, или облучением электромагнитной волной.

Определите потенциал ионизации этого атома, а также минимальную длину электромагнитной волны, способной ионизировать этот атом.



3. МОЖЕТ ЛИ АТОМ ПРИ ПЕРЕХОДЕ В ВОЗБУЖДЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОГЛОЩАТЬ ПРОИЗВОЛЬНУЮ ПОРЦИЮ ЭНЕРГИИ?

- 1). Нет.
- 2). Да.

4. СКОЛЬКО КВАНТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ЭНЕРГИЕЙ МОГУТ ИСПУСКАТЬ АТОМЫ ВОДОРОДА, ЕСЛИ ИХ ЭЛЕКТРОНЫ НАХОДЯТСЯ НА ТРЕТЬЕЙ ОРБИТЕ?

- 1) Пять.
- 2) Один.
- 3) Два.
- 4) Три.

5. УКАЗАТЬ ПРАВИЛЬНОЕ УТВЕРЖДЕНИЕ. РЕШЕНИЕМ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА ЯВЛЯЕТСЯ:

- 1) кинетическая энергия микрочастицы;
- 2) потенциальная энергия микрочастицы;
- 3) волновая функция микрочастицы;
- 4) координата микрочастицы



Из решения уравнения Шредингера следует **квантование энергии**


$$E_n$$

Следствием решения уравнения Шредингера является также **квантование орбитальных механического и магнитного моментов** и их проекций на направление, совпадающее с направлением внешнего магнитного поля.

Поэтому **собственным значениям энергии** E_n

соответствуют **собственные функции** Ψ_{nlm} ,
определяемые 3-мя квантовыми числами:

- главным – n
- орбитальным - l
- магнитным - m

Из опыта: электрон обладает собственным моментом импульса – **СПИНОМ**.

Состояние электрона в атоме характеризуется набором 4-х квантовых чисел- n, l, m и m_s .



$$E_n \rightarrow \Psi_{nlmm_s}$$

Квантовые числа

1. **n** - **главное квантовое число**, определяет **энергетические уровни** электрона в атоме:

$$E_n = -\frac{Rch}{n^2}$$

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

n	1	2	3	4
	K	L	M	N

← значения n

← обозначения состояний

2. **l** - **орбитальное квантовое число**, определяет возможные значения **момента импульса** электрона L и магнитного момента P_m :

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

$$P_m = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

- магнетон Бора

При заданном **n** орбитальное число **l** может принимать значения:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

(всего n значений)

l	0	1	2	3
	s	p	d	f

← значения l

← обозначения состояний



3. **m** - **магнитное квантовое число**, определяет возможные значения **проекции момента импульса** L_z и **магнитного момента** p_{mz} на направление внешнего магнитного поля (z)

$$L_z = m\hbar$$

$$p_m = -\mu_B m$$

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

(всего $(2l + 1)$ значений)

Примеры

Возможные ориентации вектора \vec{L} в состояниях s, p, d.

s-состояние

$$l=0$$

$$m=0$$

$$L_z$$

p-состояние

$$l=1$$

$$m=0, \pm 1$$

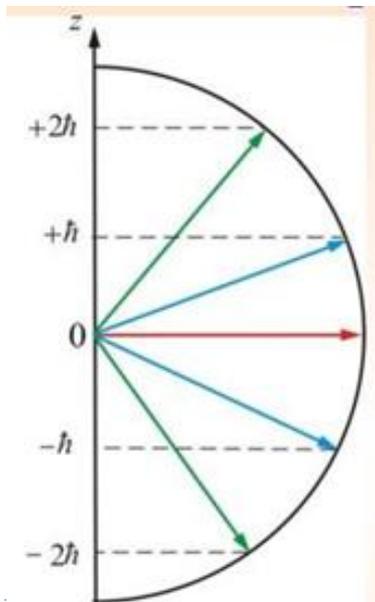
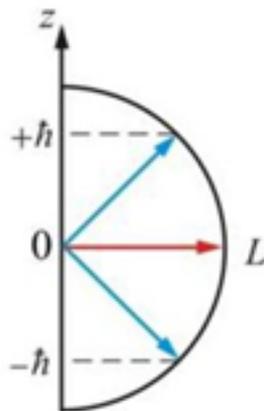
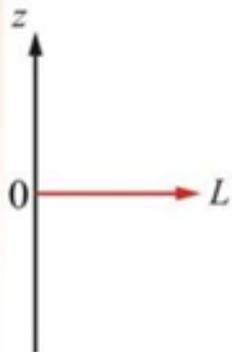
$$L_z = 0, \pm \hbar$$

d-состояние

$$l=2$$

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

$$L_z = 0, \pm \hbar, \pm 2 \hbar$$



Вектор момента импульса может иметь только вполне определенные дискретные ориентации в пространстве (**пространственное квантование**).

Пространственное квантование приводит к «расщеплению» энергетических уровней на ряд подуровней (экспериментальное подтверждение – опыты Штерна и Герлаха).



Невозможно предсказать траектории, по которым будет двигаться электрон. Можно вычислить **вероятность обнаружить электрон** в различных точках.

Рис. 1. Электронное облако атома водорода в основном состоянии $n = 1, l = 0$.

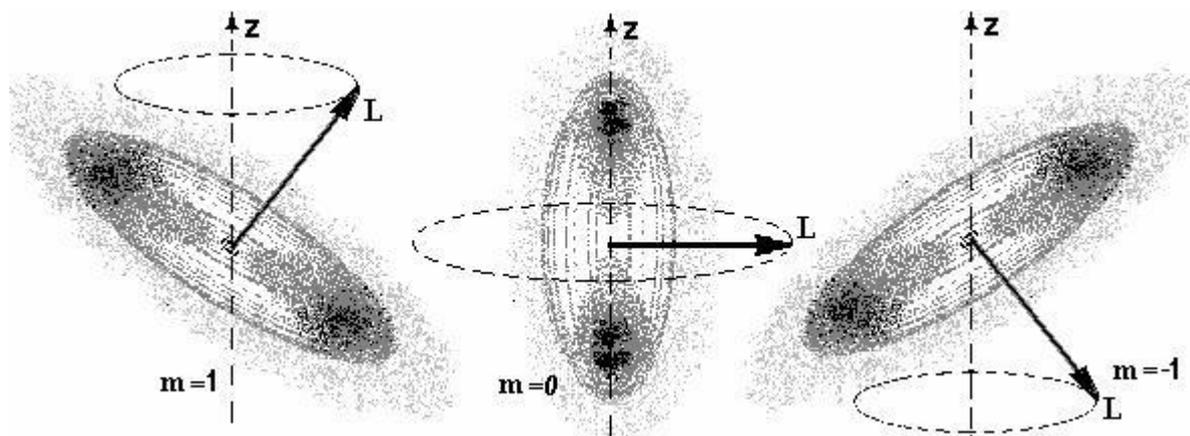


Рис.2. Электронные облака атома водорода и прецессия моментов импульса в состояниях $n = 2, l = 1$ для $m = 1, 0, -1$

Спин электрона

Кроме орбитального механического момента, электрон обладает **собственным моментом импульса**, который называют **СПИНОМ**.

Спин электрона определяется формулой:

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

S – спиновое квантовое число

Из опытов Штерна и Герлаха следует

$$2S + 1 = 2, \text{ а значит} \\ S = 1/2.$$

$$L_s = \sqrt{(1/2)(1/2+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}\hbar}{2} \quad \text{- СПИН электрона}$$

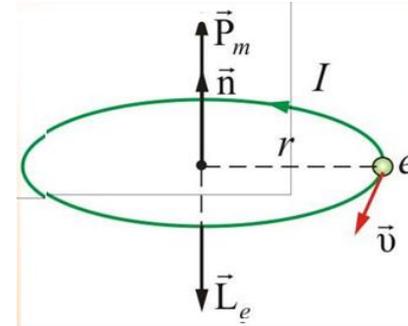
$$L_{sz} = \hbar m_s \quad \text{- проекция СПИНА электрона}$$

где m_s – магнитное спиновое квантовое число

$$m_s = \pm 1/2$$

$$P_{mSz} = \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

- проекция **собственного магнитного момента** электрона



Многоэлектронные атомы. Принцип Паули.

Периодическая система элементов Д.И.Менделеева

Многоэлектронные атомы – это системы, состоящие из ядра с зарядом $+Ze$ и Z электронов.

Состояние электрона в атоме однозначно определяется **набором четырех квантовых чисел:**

- **Главного n** ($n = 1, 2, 3, \dots$)
- **Орбитального l** ($l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$)
обычно эти состояния обозначают: $1s, 2d, 3f$.
- **Магнитного m** ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$).
- **Магнитного спинового m_s** ($m_s = \pm 1/2$).

Из решения уравнения Шредингера для многоэлектронных атомов , следует:

$$E_{nl} = f(n, l)$$

Состояние с наименьшей энергией E_{10} соответствует $n=1$ и $l=0$

Все электроны в многоэлектронном атоме не могут находиться в состоянии с наименьшими значениями n и l , так как это запрещено Принципом Паули.



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 .

$$Z(n, l, m, m_s) = 0 \text{ или } 1,$$

или

Два электрона в одном и том же атоме различаются значениями по крайней мере одного квантового числа.

Принцип Паули справедлив для всех частиц с полуцелым спином (фермионов)

Слой – совокупность электронов с одним и тем же главным квантовым числом n .

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

- максимальное число электронов в состояниях, определяемых главным квантовым числом n

Оболочка – совокупность электронов с одинаковыми квантовыми числами n и l .

$$Z(n, l) = 2(2l+1)$$

- максимальное число электронов в состояниях с одинаковыми n и l



Распределение электронов в многоэлектронном атоме по слоям и оболочкам

n	l	0	1	2	3	4	Z_n
		s	p	d	f	g	
К	1	2	-	-	-	-	2
L	2	2	6				8
M	3	2	6	10			18
N	4	2	6	10	14		32
O	5	2	6	10	14	18	50

Открытая Менделеевым периодичность в химических свойствах элементов объясняется повторяемостью в структуре внешних оболочек у атомов родственных элементов.

