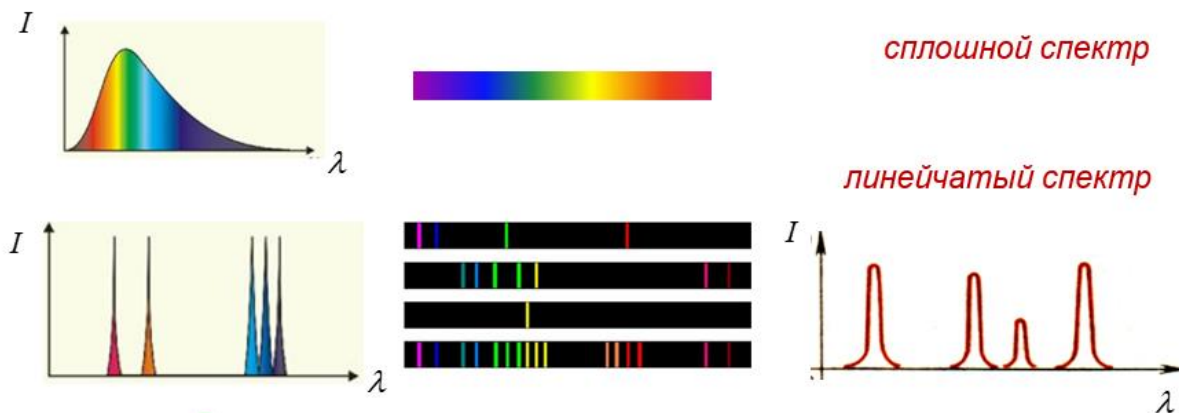


# ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

## Предпосылки создания квантовой теории

В конце XIX века и начале XX века экспериментально были обнаружены явления, при интерпретации которых классическая физика столкнулась с непреодолимыми трудностями. К таким явлениям относятся:

- **Построение теории излучения абсолютно черного тела;**
- **Объяснение закономерностей фотоэффекта;**
- **Дискретность спектров атомов;**
- **Стабильность орбит электронов.**



Спектры испускания водорода и других газов в разреженном состоянии оказались **не сплошными**, как у АЧТ или у солнечного света, а **линейчатыми**.

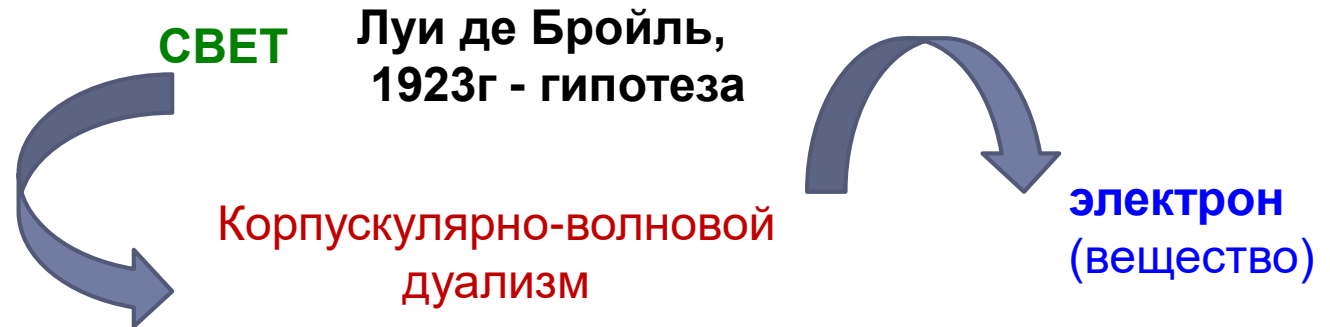


# Гипотеза де Бройля. Волновые свойства вещества

Результаты исследования оптических явлений привели к созданию **корпускулярно-волнового дуализма** в учении о природе света, из которого следовало, что свет ведет себя одновременно и как волна и как поток частиц. При этом выяснилось, что волновой и квантовый подходы к излучению не исключают, а взаимно дополняют друг друга и позволяют описать все закономерности распространения света и его взаимодействия с веществом.



Луи де Бройль



Луи де Бройль предположил, что между корпускулярными  $(E, p)$  и волновыми  $(\lambda, \nu)$  свойствами микрочастиц существует такая же связь, как и у фотона:

$$E_{\phi} = h\nu \quad \text{-энергия фотона}$$

$$p_{\phi} = m_{\phi}c = \frac{m_{\phi}c^2}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad \text{-импульс фотона}$$

$$\lambda_B = \frac{h}{p} \quad \text{-длина волны де Бройля}$$

$h$  - постоянная Планка

$p$  - импульс электрона (или другой микрочастицы)

Если

$$v \ll c$$

, то

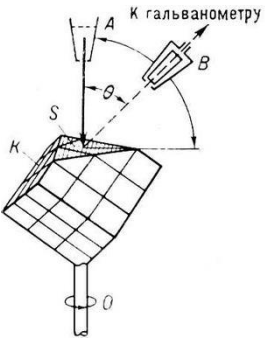
$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Каждой микрочастице соответствует волна, характеризующаяся частотой колебания  $\nu$  и длиной волны  $\lambda$  - вследствие этого движение микрочастиц является волновым движением.

Для электрона, прошедшего ускоряющую разность потенциалов  $U=100\text{В}$

$$\lambda_B = 1,2 \times 10^{-10} \text{ м}$$

$$\lambda_B \approx \lambda_{\text{рент}}$$



$$\frac{mv^2}{2} = eU$$

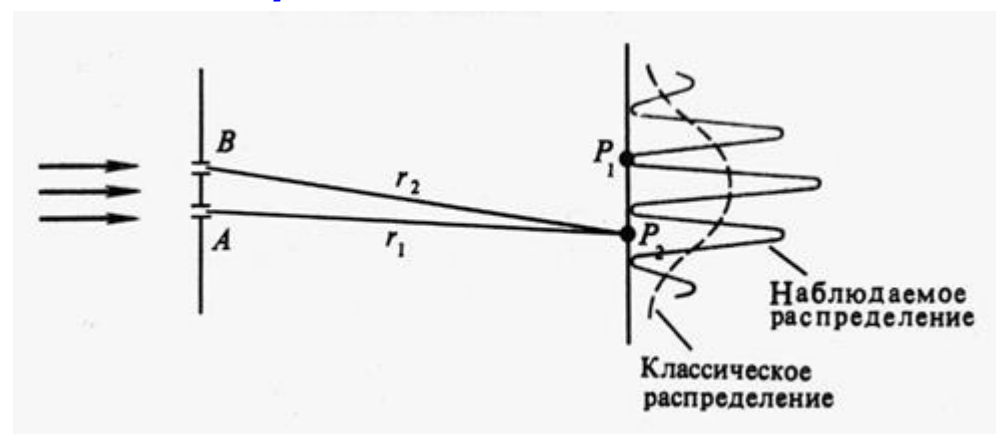
$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,6 \times 10^{-19} \times 100}{9,1 \times 10^{-31}}} = 5,6 \times 10^6 \text{ м/с}$$

$$\lambda_B = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{9,1 \times 10^{-31} \times 5,9 \times 10^6} = 1,2 \times 10^{-10} \text{ м}$$

Гипотеза де Бройля была подтверждена многочисленными экспериментами (дифракция электронов на кристаллах) : 1927г.-Дэвиссон и Джермер, 1927г.- П.С.Тартаковский, Г.Томсон, 1948г.- В.А.Фабрикант).



## Прохождение микрочастицы через две щели



Дифракция электронов и др. микрочастиц доказывает справедливость гипотезы де Бройля и подтверждает корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц.

Любую из микрочастиц нельзя считать ни частицей, ни волной в классическом понимании.

Для описания движения микрочастиц нельзя применять законы классической механики.

# Соотношения неопределенностей



Вернер  
Гейзенберг  
(1901–1976)

В классической физике положение частицы определяется координатами  $(x, y, z)$  а состояние импульсом частицы –  $\mathbf{p}$ .

$$\Delta x, \Delta y, \Delta z$$

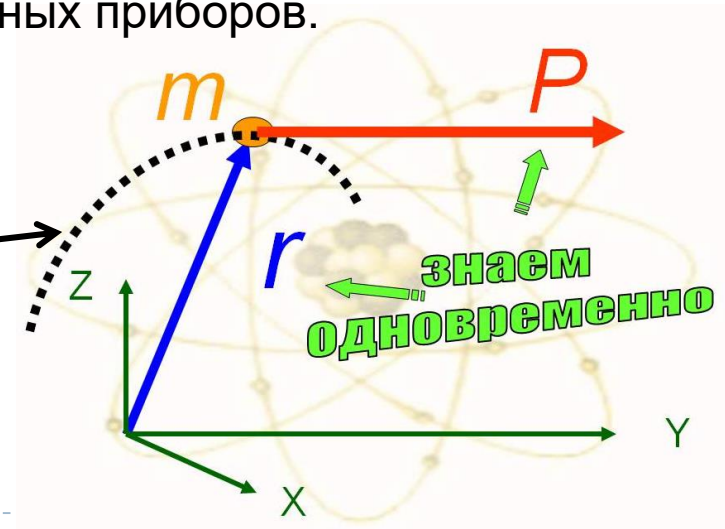
$$\Delta p$$

в классической физике это **погрешности** измерения физических величин

в квантовой механике это **неопределенности** в определении физических величин

В классической физике погрешности измерения физических величин  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$  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**.

Для микрочастиц нельзя

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

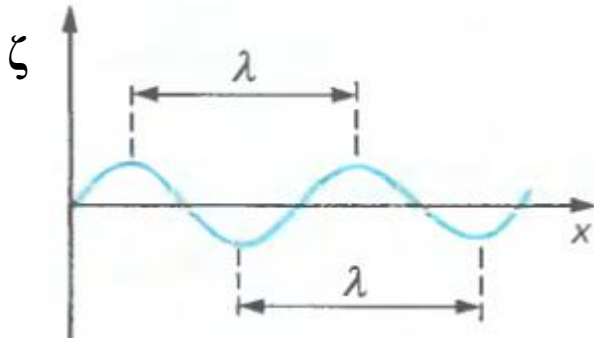
Микрочастицы проявляют волновые свойства.

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




**Волновая функция** частицы с точно определенным импульсом

**Пример 1. Монохроматическая волна.**

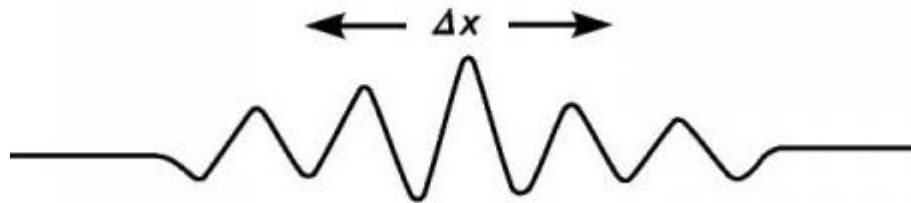


$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Если  $\lambda = const$ , то  $p = const$    $\Delta p = 0$

$$\Delta x = \infty$$

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



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

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

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



### Пример 3

В пучке электронов, движущихся со скоростью

$$v_x = 10^8 \text{ м/с}$$

$$\Delta v_x \approx 10^4 \text{ м/с}$$

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

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

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

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

Физический смысл имеет не сама  $\psi$ -функция, а квадрат ее модуля:

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

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dV = 1 \quad \text{- **условие нормировки** (обнаружить частицу где-нибудь в бесконечном объеме есть достоверное событие)}$$



Функция  $\psi$  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  $\psi$  является основной характеристикой состояния микрообъектов 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):

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

$\psi$  - волновая функция

$m$  - масса микрочастицы

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

$\Delta$  - 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**.

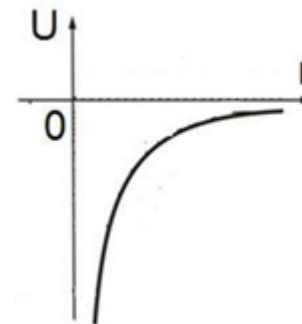
Совокупность **собственных значений энергии** микрочастицы называют энергетическим спектром частицы.



# Атом водорода в квантовой механике

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

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



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** ( $n = 1$ )

# 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 ( $n = 4$ ;  $m = 5, 6, 7, \dots$ ) ...

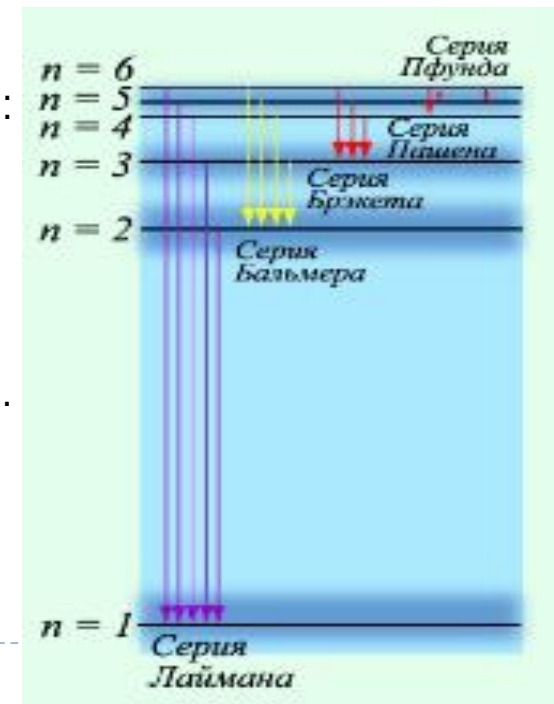
Первые четыре линии серии Бальмера лежат в видимой области спектра.



спектр излучения



спектр поглощения



$$E_\epsilon = E_n - E_1 \quad \text{- энергия возбуждения}$$

$$E_i = E_\infty - E_1 = 0 - \frac{Rch}{1^2} = 13,6 \text{ эВ} \quad \text{- энергия ионизации}$$

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

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

Квантование энергии атома водорода следует непосредственно из решения уравнение Шредингера.

Из решения уравнение Шредингера



Собственным значениям энергии

$$E_n$$

соответствуют **собственные функции**  $\Psi_{nlm}$ , определяемые 3-мя квантовыми числами:

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





# 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

$$l=1$$

$$m=0, \pm 1$$

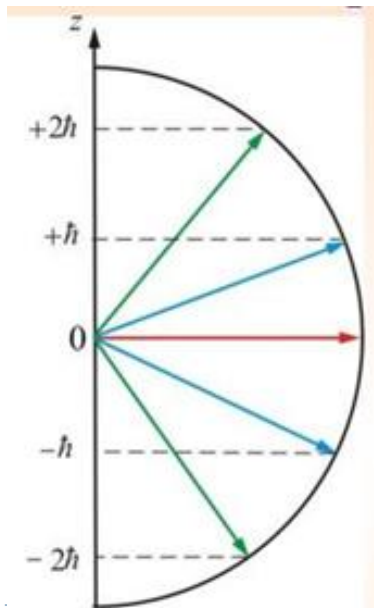
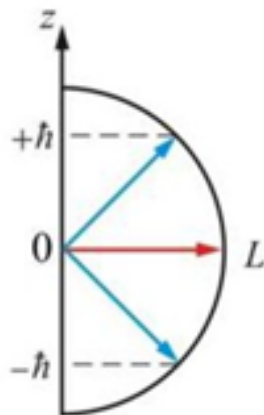
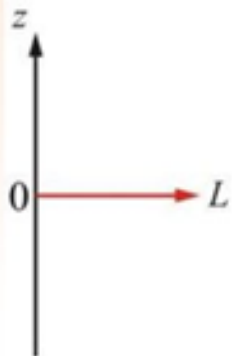
$$L_z = 0, \pm \hbar$$

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  $n = 1, l = 0$ .

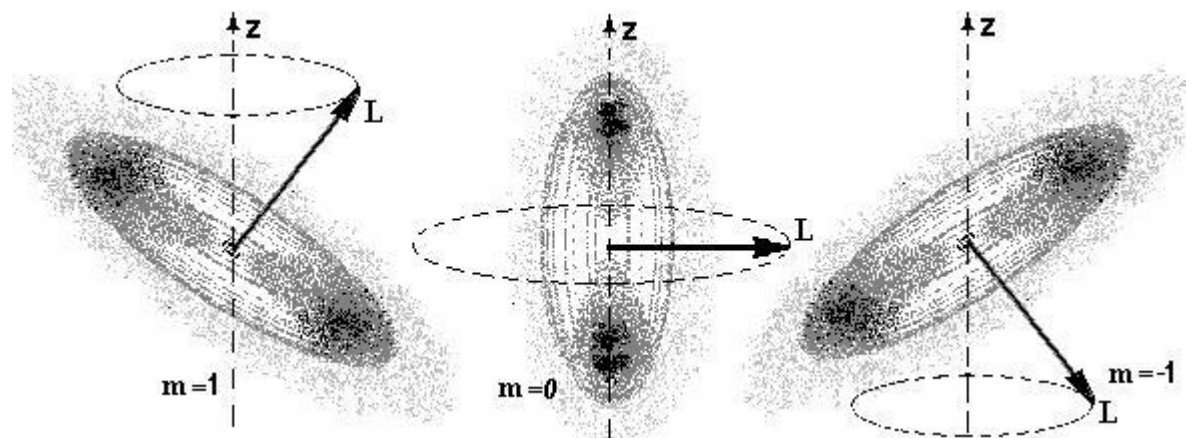


Рис.2. Электронные облака атома водорода и прецессия моментов импульса в состояниях  $n = 2, l = 1$  для  $m = 1, 0, -1$

# 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

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

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

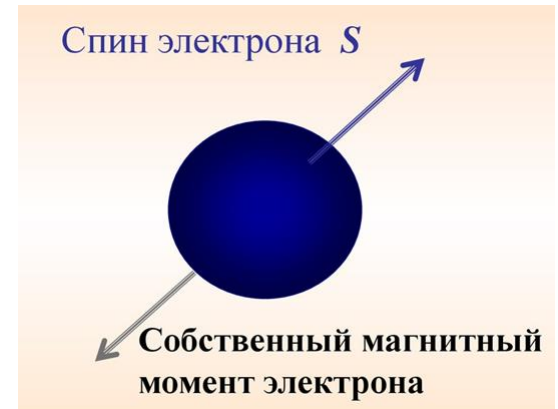
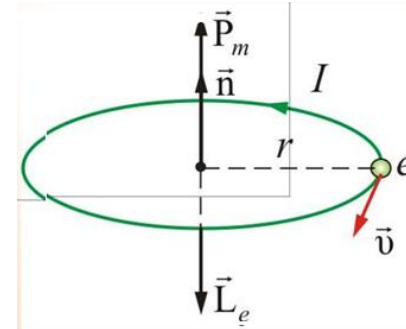
$$L_{sz} = \hbar m_s \quad \text{- проекция СПИНА электрона}$$

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, следует:  $E_{nl} = f(n, l)$

Все электроны в многоэлектронном атоме не могут находиться в состоянии с наименьшими значениями  $n$  и  $l$ .



Распределение электронов в атоме происходит по принципу Паули:

**в одном и том же атоме, не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел  $n, l, m, m_s$ .**

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

где  $Z(n, l, m, m_s)$  число электронов, находящихся в квантовом состоянии, описываемым набором четырех квантовых чисел:  $n, l, m, m_s$ .

Таким образом, принцип Паули утверждает, **что два электрона, связанные в одном и том же атоме различаются значениями по крайней мере одного квантового числа.**

Максимальное число  $Z_2(n, l, m_s)$  электронов, находящихся в состояниях, описываемых набором трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$  и отличающихся только ориентацией спинов электронов равно:

$$Z_2(n, l, m_s) = 2,$$

т.к. спиновое квантовое число может принимать лишь два значения  $1/2$  и  $-1/2$ .

Максимальное число  $Z_3(n, l)$  электронов находящихся в состояниях, определяемых двумя квантовыми числами  $n$  и  $l$ :

$$Z_3(n, l) = 2(2l + 1).$$

**Максимальное число электронов**, находящихся в состояниях, определяемых значением главного квантового числа  $n$ , равно:

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

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

Совокупность электронов имеющих, одинаковые числа  $n$  и  $l$  называется **электронной оболочкой**.



**Максимальное число электронов**, находящихся в состояниях, определяемых значением главного квантового числа  $n$ , равно:

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

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

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



## 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.

