

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

А.Ш. Агишев, И.П. Шишкина, М.А. Агишева

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2013

УДК 530.145(075)
ББК 22.314я7

Основы квантовой механики и ЯМР-спектроскопии : учебное пособие / А.Ш. Агишев, И.П. Шишкина, М.А. Агишева; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2013. – 108 с.

ISBN 978-5-7882-1336-1

Рассмотрены основы квантовой механики и ЯМР-спектроскопии, приведены частные решения классических уравнений квантовой механики, показаны классические конфигурации электронных оболочек; раскрыты основные понятия ЯМР (ядерный магнитный резонанс), приведены методы разложения фурье-спектроскопии, а также даны рекомендации к прикладным аспектам.

Предназначено для студентов магистерской подготовки института нефти, химии и нанотехнологий, изучающих дисциплину «Физика».

Подготовлено на кафедре физики.

Печатается по разрешению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. *В.В. Клочков*
д-р техн. наук, проф. *А.Ф. Кемалов*

ISBN 978-5-7882-1336-1

© Агишев А.Ш., Шишкина И.П.,
Агишева М.А., 2013

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая программа общего курса физики построена так, что сведения о строении атома и методах исследования вещества студенты могут получить уже на первом курсе обучения в университете. Изучение курса общей физики максимально согласовано с курсами высшей математики и неорганической химии.

В условиях оптимизации учебного процесса и перехода на двухуровневую подготовку специалистов (бакалавр, магистр) создание учебных и методических пособий по избранным главам дисциплин актуально. Подобный подход к учебному процессу позволяет уже на ранней стадии подготовки студентов познакомить их с фундаментальными и прикладными аспектами науки.

Квантовомеханическая теория строения электронной оболочки атома служит фундаментом для построения новых концептуальных подходов в описании, объяснении и построении теоретического базиса нанопроцессов.

В основу данного пособия положен курс лекций по физике, который разработан заведующим кафедрой физики (1969–1975 гг.) доцентом А.Ш. Агишевым.

Второе издание пособия переработано и дополнено с учетом востребованности.

Предлагаемое пособие может дорабатываться и дополняться в соответствии с требованиями научной стратегии университета и совершенствованием учебного процесса.

Мы с благодарностью помним первых авторов пособия: заведующего кафедрой физики, доцента А.Ш. Агишева, старшего преподавателя И.П. Шишкину, а также первого рецензента пособия заведующего кафедрой неорганической химии, профессора Н.С. Ахметова.

Приносим свою благодарность профессору кафедры физики В.С. Минкину за уместные замечания и советы.

Доцент М.А. Агишева

1. ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

1.1. Корпускулярно-волновые свойства электромагнитного излучения

По современным представлениям электромагнитное излучение (свет, например) имеет корпускулярно-волновую природу, т.е. проявляет дуализм (двойственность).

Ошибочно противопоставлять друг другу волновые и корпускулярные (квантовые) свойства электромагнитного излучения. Свойства непрерывности, характерные для электромагнитной волны (распространяющегося электромагнитного поля), не исключают свойства дискретности, характерные для частиц (корпускул). Электромагнитное излучение одновременно обладает свойствами непрерывных электромагнитных волн и свойствами «частиц» – квантов. Электромагнитное излучение представляет собой диалектическое единство этих двух противоположных свойств. Однако в проявлении этих противоположных свойств имеется вполне определенная закономерность: с уменьшением длины волны (увеличением частоты) все более отчетливо проявляются квантовые свойства.

Если «перемещаться» по шкале электромагнитных волн (рис. 1.1) слева направо, от длинных волн в сторону более коротких, то волновые свойства электромагнитного излучения будут постепенно уступать место все более отчетливо проявляющимся квантовым свойствам.

Границы по частоте ν (или длине волны в вакууме λ) между различными видами электромагнитного излучения весьма условны. В действительности нет резких переходов от одного вида излучения к другому. Однако электромагнитные излучения, частоты которых отличаются на много порядков (радиоизлучение и γ -излучение), обладают качественно различными свойствами.

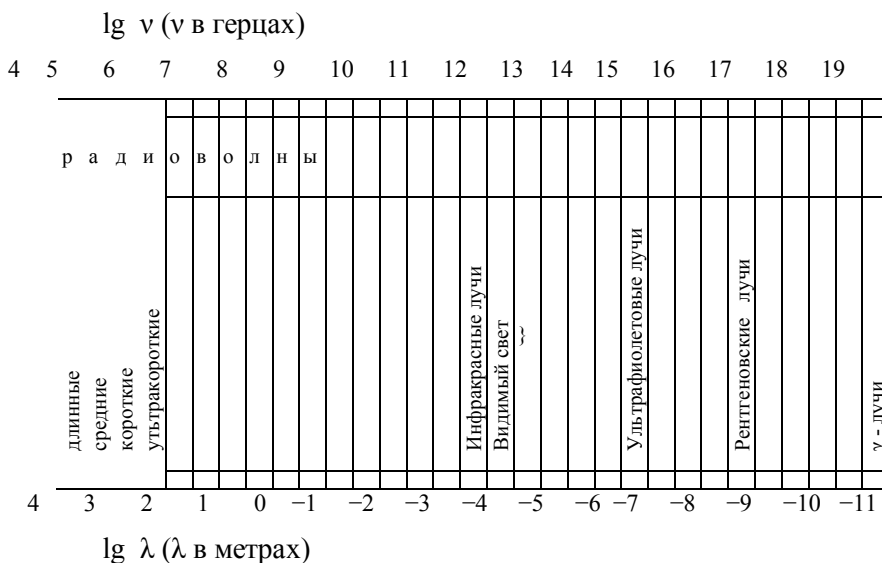


Рис. 1.1. Шкала электромагнитных волн

Большая группа световых явлений (отражение и преломление света, интерференция и дифракция и др.) получает исчерпывающее объяснение с учетом лишь волновых свойств света. Квантовые свойства электромагнитного излучения заметно проявляются при взаимодействии его с веществом. Квантовый характер носит процесс испускания электромагнитного излучения атомами и молекулами вещества.

1.2. Взаимосвязь между волновыми и корпускулярными свойствами электромагнитного излучения

Кванты излучения мыслятся как образования, локализованные в небольшом объеме, перемещающиеся со скоростью c ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость свет в вакууме). Подобно частицам (корпускулам) они обла-

дают массой, импульсом (количеством движения) и энергией. Кванты света часто называют фотонами, подчеркивая их схожесть с частицами. Идея о квантах электромагнитного излучения сформулирована Эйнштейном в 1917 г., хотя идея о порциях энергии (квантах) впервые высказана Планком еще в 1900 г.

Основной характеристикой квантов является количество энергии E_ϕ , в них сосредоточенное. Различные виды излучения отличаются друг от друга, согласно квантовым представлениям, именно величиной энергии квантов E_ϕ .

По волновым же представлениям различные виды излучения отличаются друг от друга частотой колебаний (периодических изменений) электрического и магнитного полей электромагнитной волны. Именно частота ν по волновым представлениям является тем основным параметром, который определяет свойства излучения. Очевидно, что между этими двумя величинами – энергией кванта E_ϕ и частотой излучения ν – должна быть определенная связь, поскольку эти различные параметры характеризуют свойства одного того же излучения.

Планк предложил, что между E_ϕ и ν существует прямая пропорциональность, т.е.

$$\frac{E_\phi}{\nu} = \text{const} = h. \quad (1.1)$$

Величина h получила название постоянной Планка:

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Из соотношения (1.1) следует, что энергия кванта равна

$$E_\phi = h \cdot \nu. \quad (1.2)$$

Поскольку квант излучения обладает энергией (1.2), он, согласно закону Эйнштейна о пропорциональности массы и энергии, должен обладать и массой:

$$m_\phi = \frac{E_\phi}{c^2} = h\nu, \quad (1.3)$$

где c – скорость света в вакууме.

Обладая массой m_ϕ и перемещаясь в пространстве со скоростью C , квант излучения должен обладать импульсом (количеством движения):

$$P_\phi = m_\phi c = \frac{h\nu}{c}. \quad (1.4)$$

Квант излучения существенно отличается от таких частиц, как электрон, протон и др., которые имеют не равную нулю массу покоя и могут находиться в состоянии покоя. Квант излучения не имеет массы покоя и может существовать, только двигаясь со скоростью C .

Рассмотрим квант – фотон света, движущийся в вакууме. Для него скорость движения v равна C , и применение формулы Эйнштейна, выражающей зависимость массы от скорости:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (1.5)$$

приводит к абсурду ($m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \infty$), если считать, что m_0 (масса покоя) у кванта – фотона отлична от нуля.

Свет – один из видов электромагнитного излучения. Таким образом, для кванта излучения $m_0 = 0$, т.е. покоящихся квантов не существует.

Взаимосвязь между двойственными корпускулярно – волновыми свойствами излучения находит простое истолкование при статистическом (вероятном) подходе к рассмотрению вопроса о распространении излучения.

Пусть на некоторую поверхность в перпендикулярном направлении падает монохроматический световой поток, интенсивность которого I (количество световой энергии, падающей на единицу площади поверхности в секунду)

По квантовым представлениям монохроматический поток представляет собой поток квантов – фотонов одинаковой энергии E_ϕ , поэтому

$$I = N \cdot E_\phi. \quad (1.6)$$

где N – плотность потока квантов – фотонов, т.е. количество фотонов света, падающих на единицу площади поверхности в секунду.

Отсюда следует, что с квантовой точки зрения освещенность поверхности прямо пропорциональна плотности потока фотонов N .

Согласно волновым представлениям, монохроматический световой поток представляет собой электромагнитную волну определенной частоты ν . Освещенность какой-либо точки поверхности прямо пропорциональна квадрату амплитуды световой волны. Если a – амплитуда световой волны, то

$$I \sim a^2. \quad (1.7)$$

Следовательно, между квадратом амплитуды световой волны и плотностью потока фотонов существует прямая пропорциональность. Носителем энергии и импульса является фотон. Энергия выделяется в той точке поверхности, в которую попадает фотон. Вероятность попадания фотона в данную точку поверхности тем больше, чем больше плотность потока фотонов. Поэтому, если dw – вероятность того, что фотон будет обнаружен в пределах элементарного объема dV , то

$$dw \sim NdV, \quad (1.8)$$

а следовательно, и

$$dw \sim a^2 dV. \quad (1.9)$$

Из сопоставления выражений (1.8) и (1.9) можно сделать следующий вывод: квадрат амплитуды световой волны в какой-либо точке пространства является мерой вероятности попадания фотонов в эту точку.

Таким образом, корпускулярные и волновые свойства электромагнитного излучения не исключают, а наоборот, взаимно дополняют друг друга. Они отражают две различные, но в то же время тесно взаимосвязанные закономерности распространения электромагнитного излучения и его взаимодействия с веществом. Корпускулярные свойства обусловлены тем, что энергия, импульс и масса излучения локализованы в дискретных «частицах» – квантах, а волновые свойства –

статистическими закономерностями, определяющими вероятности нахождения квантов в различных точках пространства.

Таким образом, электромагнитное излучение есть поток квантов, которым присущи волновые свойства. Волновые свойства кванта проявляются в том, что для него нельзя указать точно, в какую именно точку пространства он падает. Можно говорить лишь о вероятностях попадания каждого кванта в различные точки пространства.

1.3. Волновые свойства частиц вещества

Корпускулярно-волновой дуализм, характерный для электромагнитного излучения, присущ материи вообще. По современным представлениям и частицы вещества проявляют двойственность. Идея о волновых свойствах частиц вещества принадлежит де Бройлю (1924 г.).

По идее де Бройля движение электрона или какой-либо другой частицы (атома, молекулы и др.) связано с волновым процессом, длина волны которого зависит от импульса (количества движения) частицы.

Де Бройль не установил, какой именно волновой процесс связан с частицами, но указал, как может быть определено значение длины волны этого волнового процесса. Исходил он из сложившихся к тому времени представлений о корпускулярно-волновом дуализме света.

Световая волна, частота которой ν , за период колебаний $T = 1/\nu$ распространяется на расстояние, равное длине волны λ . Для вакуума

$$\lambda = c \cdot T = \frac{c}{\nu}, \quad (1.10)$$

где c – скорость распространения световой волны (света) в вакууме.

Используя соотношение (1.10), соотношение (1.4) для импульса (количества движения) фотона света можно записать в виде

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.11)$$

Де Бройль предположил, что соотношение (1.11) универсально и, следовательно, справедливо для волнового процесса, связанного с движущейся частицей.

Таким образом, частице, обладающей импульсом (количеством движения) P , соответствует волновой процесс, длина волны которого равна

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (1.12)$$

где m – масса частицы; v – скорость ее движения; h – постоянная Планка.

Соотношение (1.12) принято называть формулой де Бройля, а волну, связанную с движущейся частицей, волной де Бройля (дебройлевой волной). Формула де Бройля применима и в форме записи:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}}, \quad (1.13)$$

где $E_k = m \cdot \frac{v^2}{2}$ – кинетическая энергия частицы.

Если корпускулярно-волновой дуализм является общим свойством материи, то возникает вопрос: почему волновые свойства не обнаруживаются у макроскопических тел, например, у летящей пули? Ответ на этот вопрос связан с особенностью формулы де Бройля (1.12) и всех других формул квантовой механики, содержащих постоянную Планка h . Если в формулах квантовой механики нельзя пренебречь постоянной Планка $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, то мы всегда будем получать неклассические результаты. Наоборот, если в формулах можно считать, что $h \rightarrow 0$, то результаты квантовой механики совпадают с результатом классической механики (механики Ньютона). В частности, для тел, масса которых несоизмеримо велика по сравнению с массой частиц вещества (атомов, молекул и др.), можно считать, что $h \rightarrow 0$ и никаких волновых свойств у таких тел не обнаруживается ($\lambda \rightarrow 0$).

Примеры.

1. Определим длину волны де Бройля для пули ($m = 10^{-3}$ кг), летящей со скоростью $v = 10^2$ м/с.

По формуле де Бройля (1.12)

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{10^{-3} \text{ кг} \cdot 10^2 \frac{\text{м}}{\text{с}}} = 6,62 \cdot 10^{-33} \text{ м}.$$