

1.1. Корпускулярно-волновой дуализм. Гипотеза де Бройля

В начале XX века была неопровержимо доказана двойственная природа света: свет одновременно обладает свойствами непрерывных электромагнитных волн и дискретных фотонов.

Основными характеристиками света как волнового процесса являются частота ν и длина волны λ . Корпускулярные свойства света характеризуются фотонами. Каждый фотон обладает энерги-

ей $\varepsilon = h\nu$, массой $m = \frac{\varepsilon}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2}$ и импульсом

$$p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}.$$

Формула $p = h/\lambda$ устанавливает связь волновых и корпускулярных свойств света.

В связи с этим возникло предположение о том, что двойственная природа присуща не только свету, но и частицам материи, в частности электрону. В 1924 году Луи де Бройль высказал следующую гипотезу:

с электроном связан волновой процесс, длина волны которого равна

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1.1)$$

где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка.

Расчеты показали, что длина волны, связанная с движущимся электроном, имеет тот же порядок, что и длина волны рентгеновских лучей ($10^{-10} \div 10^{-13}$ м).

Из формулы де Бройля (1.1) видно, что волновые свойства частиц существенны только в тех случаях, в которых величиной

постоянной Планка h пренебречь нельзя. Если в условиях данной задачи можно считать, что $h \rightarrow 0$, то и $\lambda \rightarrow 0$ и волновыми свойствами частиц можно пренебречь. Следовательно, квантовая физика содержит классическую как предел, который достигается при $h \rightarrow 0$. В этом находит свое выражение так называемый принцип соответствия Бора. Этот принцип требует, чтобы между любой теорией, которая является развитием классической, и первоначальной классической теорией существовала закономерная связь — в определенных предельных случаях новая теория должна переходить в классическую.

Опытное обоснование корпускулярно – волнового дуализма

Гипотеза де Бройля получила экспериментальное подтверждение в опытах К. Дэвиссона и Л. Джермера (1927 г.), П.С. Тартаковского (1927 г.), Л.М. Бибермана, Н.Г. Сушкина и В.А. Фабриканта (1949 г.) и др.

На рис.1.1 изображена схема опытов Дэвиссона и Джермера.

Электроны из электронной пушки узким пучком направлялись на кристалл никеля, структура которого хорошо известна. Отраженные от поверхности кристалла электроны попадали в приемник, соединенный с гальванометром. Приемник перемещался по дуге и улавливал электроны, отраженные под разными углами. Чем больше электронов попадало в приемник, тем больший ток регистрировал гальванометр.

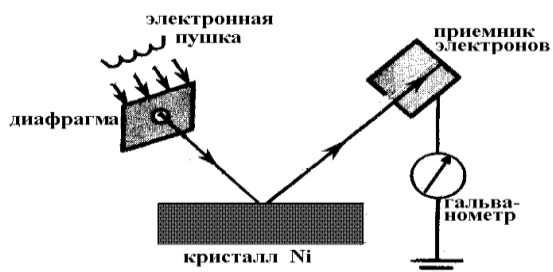


Рис. 1.1

Оказалось, что при заданном угле падения электронного пучка и изменении разности потенциалов U , ускоряющей электроны, ток I меняется не монотонно, а имеет ряд максимумов (рис. 1.2).

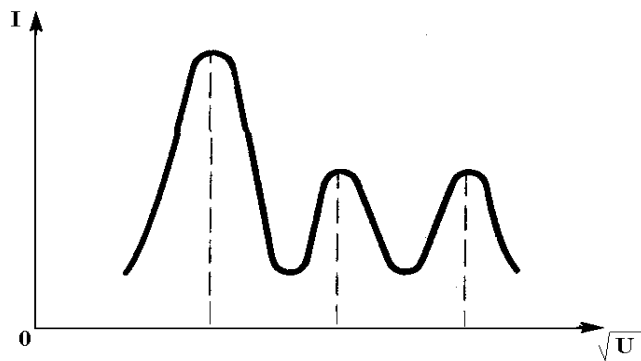


Рис. 1.2

Полученный график говорит о том, что отражение электронов происходит не при любых, а при строго определенных значениях U , т.е. при строго определенных скоростях v электронов. Эту зависимость удалось объяснить только на основе представлений об электронных волнах.

Для этого выразим скорость электрона через ускоряющее напряжение:

$$\frac{mv^2}{2} = eU, \quad v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \quad (1.2)$$

и найдем дебройлевскую длину волны электрона:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2emU}}. \quad (1.3)$$

Для отраженных от кристалла электронных волн, так же как и для рентгеновских лучей, должно выполняться условие Вульфа-Брэггов:

$$2d \sin \theta = k\lambda, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.4)$$

где d – постоянная кристаллической решетки, θ – угол между падающим лучом и поверхностью кристалла.

Подставив (1.3) в (1.4), найдем те значения ускоряющего напряжения, которые соответствуют максимумам отражения, а следовательно, и максимальному току через гальванометр:

$$\sqrt{U} = k \cdot \frac{h}{2d \sin \theta \sqrt{2me}}. \quad (1.5)$$

Рассчитанные по данной формуле значения U при $\theta = \text{const}$ прекрасно согласуются с результатами опытов Дэвиссона и Джермера.

В опытах П.С. Тартаковского кристалл заменялся тонкой пленкой поликристаллической структуры (рис. 1.3).

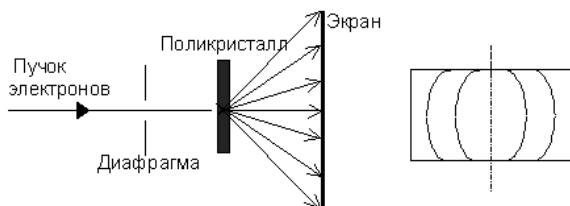


Рис. 1.3

Рассеянные пленкой электроны давали на экране дифракционные круги. Аналогичная картина наблюдалась при рассеянии рентгеновских лучей на поликристаллах. По диаметрам дифракционных кругов можно определить дебройлевскую длину волны λ электронов. Если λ известна, то дифракционная картина позволяет судить о структуре кристалла. Этот метод исследования структуры носит название электронографии.

Л.М.Биберманом, Н.Г.Сушкиным и В.А.Фабрикантом были осуществлены опыты по дифракции одиночных, поочередно летящих электронов. Отдельные электроны попадали в различные точки экрана, на первый взгляд, разбросанные беспорядочно. Однако при рассеянии большого числа электронов обнаружилось, что точки попадания электронов на экран распределены так, что образуют максимумы и минимумы, т.е. при длительной экспозиции была получена такая же дифракционная картина, какую дает пучок электронов. Это свидетельствует о том, что волновыми свойствами обладает каждый отдельно взятый электрон.

Дифракционные явления наблюдались не только в опытах с электронами, но и с протонами, нейтронами, атомными и молекулярными пучками.

1.2. Соотношения неопределенностей

Опыты по дифракции электронов и других микрочастиц^{*)} показали, что микрочастица не является материальной точкой, а представляет собой сложный материальный объект, обладающий волновыми свойствами.

В связи с этим встал вопрос о границах применимости классической физики в микромире. Критерием применимости классической физики в микромире являются соотношения неопределенностей.

В классической механике состояние частицы определяется заданием координат x, y, z и импульса $\vec{p}(p_x, p_y, p_z)$ в каждый момент времени. Принимается, что эти динамические переменные могут быть измерены с любой нужной степенью точности. Однако волновые свойства микрочастиц приводят к тому, что микрочастица не может иметь одновременно точных значений координаты x и составляющей импульса p_x (и p_y, z и p_z).

Чтобы показать это, рассмотрим мысленный опыт по дифракции электронов через узкую щель (рис. 1.4). Экран с узкой

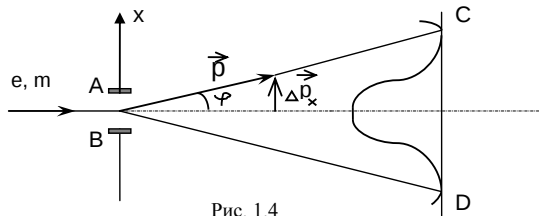


Рис. 1.4

щелью АВ шириной a расположен перпендикулярно электронному пучку. На экране СД наблюдается дифракционная картина: против щели располагается центральный максимум, отделенный от соседствующих максимумов первыми минимумами и т.д.

^{*)}Микрочастицами называют элементарные частицы (электроны, протоны, нейтроны, и др.), а также частицы, состоящие из элементарных частиц (молекулы, атомы, ядра атомов и т.п.).

При прохождении электронов через щель их положение в направлении оси x определяется с точностью до ширины щели a . Обозначим через Δx неопределенность координаты, т.е. величину, с точностью до которой можно определить положение микрочастицы в направлении оси x . Очевидно, что

$$\Delta x = a. \quad (1.6)$$

Пройдя через щель, электрон может оказаться в любой точке экрана CD. Это значит, что меняется направление движения электрона и появляется составляющая импульса Δp_x , обусловленная прохождением электрона через щель.

Оценим величину Δp_x . Ограничимся только теми электронами, которые попадают в пределы главного максимума. Расчеты показывают, что в пределы главного максимума попадают 95 % от общего числа электронов.

Из рис. 1.4 видно, что Δp_x меняется в следующих пределах:

$$0 \leq \Delta p_x \leq p \sin \varphi, \quad (1.7)$$

где φ – угол, под которым наблюдается первый минимум интенсивности на экране.

Условие минимумов интенсивности при дифракции на одной щели имеет вид:

$$a \sin \varphi = k\lambda, \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

Для первого минимума интенсивности ($k = 1$) получим

$$a \sin \varphi = \lambda,$$

откуда

$$\sin \varphi = \lambda / a. \quad (1.8)$$

Здесь λ – дебройлевская длина волны электрона, равная

$$\lambda = h / p. \quad (1.9)$$

Учитывая (1.6), (1.7), (1.8) и (1.9), найдем неопределенность импульса Δp_x :

$$\Delta p_x = p \sin \varphi = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{\lambda}{a} = \frac{h}{\Delta x}. \quad (1.10)$$

Принимая во внимание, что часть электронов попадает за пределы главного максимума, можно записать: $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h$. Рассматривая движение по осям Y и Z, получим аналогичные соотношения: $\Delta p_x \cdot \Delta y \geq h$, $\Delta p_z \cdot \Delta z \geq h$. Более строгий расчет даёт:

$$\begin{cases} \Delta p_x \Delta x \geq \hbar / 2, \\ \Delta p_y \Delta y \geq \hbar / 2, \\ \Delta p_z \Delta z \geq \hbar / 2, \end{cases} \quad (1.11)$$

где $\hbar = h / 2\pi$.

Соотношения (1.11) называются соотношениями неопределенностей Гейзенберга. Аналогичные соотношения имеют место для ряда других пар величин (энергия и время, компоненты момента импульса и т.д.). Такие величины называются каноническими сопряженными переменными.

Принцип неопределенностей Гейзенберга формулируется следующим образом:

произведение неопределенностей значений двух канонически сопряженных переменных не может быть по порядку величины меньше постоянной Планка $\hbar$.

В квантовой механике доказывается, что эти соотношения носят самый общий характер и выполняются при движении любых тел.

Таким образом, волновая природа микрочастиц приводит к тому, что микрочастица не может иметь одновременно определенные значения координаты X и импульса p_x (Y и p_y , Z и p_z). Из (1.11) следует, что чем с большей точностью определя-

ется координата частицы, тем с меньшей точностью можно определить ее импульс, и наоборот.

Это значит, что состояние микрочастицы можно охарактеризовать с помощью величин, присущих классической частице, лишь с некоторым приближением, которое устанавливается соотношением неопределенностей.

Приведем несколько примеров.

1. Движение макроскопических тел

Рассмотрим шарик массой $m = 10^{-3}$ кг. Пусть положение центра масс шарика определено с точностью $\Delta x = 10^{-10}$ м, т.е. с точностью до размеров атома. Тогда неопределенность импульса шарика будет

$$\Delta p_x \approx \frac{\hbar}{2\Delta x} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 10^{-10}} \approx 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ кг} \cdot \text{м/с},$$

а неопределенность скорости $\Delta v_x = \frac{\Delta p_x}{m} = 0.5 \cdot 10^{-21} \text{ м/с}.$

Такая точность недоступна никакому измерению, а потому и отступления от классического движения лежат далеко за пределами возможностей эксперимента.

2. Движение электрона в атоме водорода

Чтобы рассматривать электрон, принадлежащий данному атому, надо задать его положение с точностью, не превышающей размера атома: $\Delta x = 10^{-10}$ м. Соответствующая неопределенность скорости электрона

$$\Delta v_x = \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-10}} \approx 0.5 \cdot 10^6 \text{ м/с}$$

($m = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг — масса электрона).

Расчеты, выполненные с применением законов классической физики, показали, что скорость электрона в невозбужденном

атоме водорода равна $2,3 \cdot 10^6$ м/с. Следовательно, величина Δv_x оказывается близкой к самой скорости. Классические представления не применимы к описанию процессов, происходящих в атоме. Нельзя говорить о движении электрона в атоме по определенной траектории с точно заданной в каждой точке скоростью.

1.3. Соотношение неопределенностей $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$

Соотношение неопределенностей, аналогичное (1.11), существует для времени и энергии

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar / 2 . \quad (1.12)$$

Оно означает, что определение энергии с точностью до $(E \pm \Delta E)$ должно занять интервал времени Δt , не меньший, чем

$$\Delta t \geq \hbar / 2 \Delta E .$$

Чтобы получить (1.12), воспользуемся соотношением:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar / 2 \quad \text{или} \quad m \Delta v_x \Delta x \geq \hbar / 2 .$$

Умножим и разделим левую часть последнего соотношения на

$$v_x = \frac{\Delta x}{\Delta t} :$$

$$\frac{m \Delta v_x \Delta x \cdot v_x}{\Delta x} \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{или} \quad m v_x \Delta v_x \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} . \quad (1.13)$$

$$\text{Если } E = \frac{m v_x^2}{2}, \text{ то } \Delta E = m \cdot v_x \cdot \Delta v_x \text{ и из } (1.13)$$

получим

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} . \quad (1.14)$$

Это соотношение приводит к важным выводам относительно возбужденных состояний ядер, атомов и молекул. Если Δt – время жизни возбужденного состояния ($\Delta t \sim 10^{-8}$ с), то неопределенность энергии этого состояния $\Delta E \geq \frac{\hbar}{2\Delta t} \sim 10^{-26}$ Дж.

Неопределенность энергии ΔE называется естественной шириной энергетического уровня.

Следовательно, при переходе атома из возбужденного состояния в невозбужденное или в менее возбужденное излучается фотон, энергия которого определяется с точностью до ΔE , а частота имеет неопределенность

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E}{h} \geq \frac{1}{4\pi \cdot \Delta t} \quad \text{или} \quad \Delta \omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \geq \frac{1}{2\Delta t} \sim 10^8 \text{ рад/с.}$$

Неопределенность $\Delta \nu$ ($\Delta \omega$) называется естественной шириной спектральной линии. Эта неопределенность оказывается настолько большой, что атомами излучаются не отдельные спектральные линии, а целые спектральные участки шириной $\Delta \nu$. По ширине спектральной линии можно определить время жизни атома в возбужденном состоянии.

1.4. Волновая функция и ее статистический смысл

Из соотношения неопределенностей (1.11) следует, что координаты и импульсы, описывающие поведение классической частицы, неприменимы для описания поведения микрочастиц, так как они не могут иметь одновременно определенных значений.

С другой стороны, согласно гипотезе де Бройля с микрочастицей связан волновой процесс, подобно тому, как фотону соответствует электромагнитная волна.

Как известно, уравнение плоской электромагнитной волны, распространяющейся вдоль оси x , можно записать в виде:

$$E = E_0 \sin(\omega t - kx) \quad \text{или} \quad E = E_0 e^{-i(\omega t - kx)}, \quad (1.15)$$

где $k = 2\pi/\lambda$, а $\vec{k}$ — волновой вектор, направленный по направлению распространения волны.

Выразим циклическую частоту ω и длину волны λ через энергию фотона $\varepsilon_\phi = h\nu = \hbar\omega$ и импульс фотона $p_\phi = h/\lambda$:

$\omega = \varepsilon_\phi / \hbar$, $\lambda = h / p_\phi$ и подставим в (1.15):

$$E = E_0 \sin \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_\phi t - p_\phi x) \quad \text{или} \quad E = E_0 e^{-\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_\phi t - p_\phi x)}. \quad (1.16)$$

По аналогии с (1.16) запишем уравнение волны, связанной с движущейся микрочастицей:

$$\Psi = \Psi_0 \sin \frac{1}{\hbar} (\varepsilon t - px) \quad \text{или} \quad \Psi = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} (\varepsilon t - px)}, \quad (1.17)$$

где ε — полная энергия микрочастицы, p — ее импульс.

Уравнения (1.17) называются уравнениями волны де Бройля.

Из этих уравнений следует, что волна де Бройля характеризуется некоторой функцией Ψ , т.е. колеблющимся значением некоторой физической величины. Функция Ψ , описывающая волновой процесс, связанный с движущейся микрочастицей, называется волновой функцией или «пси»-функцией. Через Ψ_0 обозначено амплитудное значение волновой функции.

В квантовой механике постулируется, что любое состояние квантово-механической системы полностью характеризуется неко-

торой функцией $\Psi(x, y, z, t)$ координат и времени, которая называется волновой функцией.

Из (1.17) следует, что Ψ – функция является комплексной, поэтому физический смысл имеет не сама эта функция, а квадрат ее модуля: $|\Psi|^2$ или $\Psi^* \Psi$, где Ψ^* – функция, комплексно сопряженная с Ψ .

Как известно, волна, связанная с фотоном, является электромагнитной. Опыты показали, что волна де Бройля не является электромагнитной, а имеет статистическую природу, носит вероятностный характер.

Вероятностная интерпретация волновой функции была дана М.Борном в 1926 году:

квадрат модуля волновой функции определяет вероятность $d\omega$ того, что микрочастица может быть обнаружена в объеме dV :

$$d\omega = |\Psi|^2 dV = \Psi^* \Psi dV. \quad (1.18)$$

Таким образом, Ψ – функция характеризует вероятность распределения микрочастиц в пространстве с течением времени.

Величина $|\Psi|^2$, а в случае плоской волны $|\Psi_0|^2$, имеет смысл плотности вероятности

$$\rho = d\omega/dV = |\Psi|^2, \quad (1.19)$$

т.е. определяет вероятность нахождения микрочастицы в данной точке пространства.

Из физического смысла волновой функции вытекают ее свойства: Ψ -функция должна быть конечной, однозначной и непрерывной. Из конечности волновой функции следует, что

$$\int_V \Psi^* \cdot \Psi dV = 1, \quad (1.20)$$

т.е. полная вероятность нахождения микрочастицы где-либо в пространстве равна единице. Это условие называется условием нормировки волновой функции.

1.5. Уравнение Шредингера.

Линейные операторы

В квантовой механике каждой динамической переменной (координате, импульсу, энергии) ставится в соответствие линейный

оператор. Под оператором $\hat{L}$ подразумевается правило, по которому одной функции f ставится в соответствие другая функция g .

Записывается это следующим образом: $\hat{L} f = g$.

Например, оператор координаты $\hat{x}$ есть сама координата, и его действие на функцию f заключается в умножении этой функции на x :

$$\hat{x} f = x f. \quad (1.21)$$

Оператор импульса определяется через операторы его проекций на оси координат:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (1.22)$$

Оператор кинетической энергии легко получить, заменяя компоненты импульса p_x, p_y, p_z соответствующими операторами.

В самом деле, кинетическая энергия частицы равна

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m},$$

а оператор кинетической энергии:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 \right) = \frac{(-i\hbar)^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Принимая во внимание, что

$$(-i)^2 = -1 \text{ и } \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \Delta - \text{оператор Лапласа, получим}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (1.23)$$

Потенциальная энергия частицы является функцией координат и времени, поэтому оператор $\hat{U}$ совпадает с классическим выражением потенциальной энергии: $\hat{U} = U(x, y, z, t)$.

Полная энергия E классической системы равна сумме кинетической T и потенциальной U энергии: $E = T + U$. В квантовой механике оператор полной энергии равен сумме операторов кинетической и потенциальной энергии. Он обозначается через $\hat{H}$ и называется оператором Гамильтона или гамильтонианом системы:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}. \quad (1.24)$$

Общее уравнение Шредингера

Одна из основных задач квантовой механики состоит в нахождении уравнения, которому подчиняется движение микрочастиц, т.е. в нахождении закона их движения. Таким уравнением в классической механике является второй закон Ньютона, а в нерелятивистской квантовой механике - уравнение Шредингера:

волновая функция должна удовлетворять следующему уравнению:

$$\hat{H}\Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t). \quad (1.25)$$

Это уравнение, так же как и законы Ньютона, не выводится, а постулируется и представляет собой обобщение большого числа опытных фактов. Справедливость его доказывается тем, что выводы квантовой механики, полученные с помощью этого уравнения, хорошо согласуются с опытом.

Стационарное уравнение Шредингера

Волновая функция, входящая в уравнение Шредингера (1.25), зависит от координат (x, y, z) и времени t . Однако для многих задач квантовой механики, молекулярной физики и структурной химии представляют интерес так называемые стационарные состояния, т.е. состояния, энергия которых не меняется с течением времени. Оказалось, что для стационарных состояний волновую функцию можно представить в виде произведения

$$\Psi(x, y, z, t) = \varphi(t) \Psi(x, y, z) \quad (1.26)$$

и найти ту часть, которая зависит только от координат.

В дальнейшем мы будем рассматривать только стационарные состояния, поэтому получим вид уравнения Шредингера для стационарных состояний.

Волновую функцию в виде (1.26) подставим в уравнение Шредингера:

$$\hat{H} \Psi(x, y, z) \varphi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t) \cdot \Psi(x, y, z).$$

В случае стационарных состояний оператор Гамильтона $\hat{H}$ не зависит от времени, поэтому функцию $\varphi(t)$ можно вынести за знак оператора, а функцию $\Psi(x, y, z)$, не зависящую от времени, — за знак производной по t :

$$\varphi(t) \hat{H} \Psi(x, y, z) = \Psi(x, y, z) \hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t).$$

В полученном уравнении разделим переменные:

$$\frac{\hat{H} \Psi(x, y, z)}{\Psi(x, y, z)} = \frac{i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t)}{\varphi(t)}. \quad (1.27)$$

Обратим внимание, что левая часть уравнения (1.27) зависит только от координат, правая – только от времени. Равенство левой и правой частей возможно только в том случае, когда каждая из них равна некоторой постоянной. Обозначим ее через E . Можно показать, что эта величина является полной энергией системы.

Из (1.27) получим два уравнения:

$$\hat{H} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z), \quad (1.28)$$

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t) = E \varphi(t), \quad (1.29)$$

первое из которых называется стационарным уравнением Шредингера.

Уравнение Шредингера для одной микрочастицы

Оператор Гамильтона для одной частицы имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \quad (1.30)$$

(см. формулы (1.23) и (1.24)).

В соответствии с (1.30) преобразуем уравнение (1.28):

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

или

$$\Delta \Psi(x, y, z) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \Psi(x, y, z) = 0. \quad (1.31)$$

Мы получили стационарное уравнение Шредингера для одной частицы.

Для свободной частицы $U = 0$ и уравнение Шредингера будет иметь вид:

$$\Delta \Psi(x, y, z) + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi(x, y, z) = 0. \quad (1.32)$$

Собственные функции и собственные значения операторов. Квантование энергии

Из (1.28) и (1.29) следует, что в уравнение Шредингера входит полная энергия E квантово-механической системы. Возникает вопрос: при любых ли значениях E существуют функции Ψ , однозначные, непрерывные, конечные, которые удовлетворяют этому уравнению?

Допустимые значения полной энергии E , при которых существуют решения уравнения Шредингера, называются собственными значениями энергии. Волновые функции Ψ , удовлетворяющие уравнению Шредингера при собственных значениях E , называются собственными волновыми функциями.

Спектр (совокупность) собственных значений энергии может быть дискретным ($E_1, E_2, \dots$) или непрерывным. В первом случае энергия системы принимает не любые, а строго определенные значения. Говорят, что энергия системы квантована.

В квантовой механике используется много различных операторов. Задача об отыскании собственных значений и собст-

венных волновых функций этих операторов решается по одной методике: составляется операторное уравнение вида

$$\hat{A}\Psi = a\Psi,$$

аналогичное уравнению Шредингера (1.28) и из него находят собственные значения $a_1, a_2, \dots$ оператора $\hat{A}$ и соответствующие им волновые функции $\Psi_1, \Psi_2, \dots$

Однако одной из основных задач квантовой механики является отыскание допустимых значений энергии и соответствующих им волновых функций. Покажем, что уравнение Шредингера позволяет решить эту задачу.

1.6. Применения уравнения Шредингера

Микрочастица в одномерной бесконечно глубокой потенциальной яме

Пусть микрочастица движется по оси x в потенциальном поле, определенном следующим образом:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } 0 < x < \ell \\ \infty, & \text{если } x \leq 0, x \geq \ell. \end{cases} \quad (1.33)$$

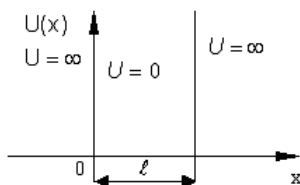


Рис 1.5

Такое потенциальное поле соответствует так называемой “потенциальной яме” или “потенциальному ящику”. Обозначим

через ℓ ширину ямы. Примером движения микрочастицы в потенциальной яме может служить движение свободных электронов в металле, движение электронов в атоме и т.д.

Для описания поведения микрочастицы в потенциальной яме воспользуемся стационарным уравнением Шредингера (1.31) для одной частицы

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

Примем во внимание, что движение микрочастицы происходит только по оси x , поэтому $\Delta\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$.

Кроме того, внутри ямы ($0 < x < \ell$) потенциальная энергия $U(x)$ равна нулю. С учетом этого уравнение (1.31) примет вид:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi = 0. \quad (1.34)$$

Обозначим

$$\frac{2m}{\hbar^2}E = k^2 \quad (1.35)$$

и перепишем (1.34) в виде:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + k^2\Psi = 0. \quad (1.36)$$

Последнее уравнение аналогично дифференциальному уравнению гармонических колебаний, поэтому его решение можно записать в виде:

$$\Psi = A \sin(kx + \alpha).$$

Чтобы найти волновую функцию Ψ , определим параметр k , ее амплитудное значение A и начальную фазу α . С этой целью

воспользуемся граничными условиями и условием нормировки волновой функции.

Из (1.33) следует, что на границах ямы при $x = 0$ и $x = \ell$ потенциальная энергия обращается в бесконечность, поэтому вероятность обнаружить микрочастицу за пределами ямы равна нулю, т.е. $d\omega = |\Psi|^2 dV = 0$. Это возможно, если $\Psi(x = 0) = 0$ и $\Psi(x = \ell) = 0$.

Первое граничное условие дает:

$\Psi(x=0) = A \sin \alpha = 0$, откуда можно положить $\alpha = 0$ и

$$\Psi = A \sin kx. \quad (1.37)$$

Из второго граничного условия получим, что

$$\Psi(x = \ell) = A \cdot \sin k\ell = 0.$$

Это возможно, если $k\ell = n\pi$, $n=1,2,3,\dots$, откуда

$$k = \frac{n\pi}{\ell}, \quad n=1,2,3,\dots \quad (1.38)$$

Подставив (1.38) в (1.35), получим собственные значения энергии микрочастицы:

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m\ell^2} = n^2 \frac{h^2}{8m\ell^2}, \quad n=1,2,3,\dots \quad (1.39)$$

Из формулы (1.39) следует, что энергия микрочастицы в потенциальной яме принимает дискретный ряд значений, т.е. энергия микрочастицы квантована.

Квантованные значения энергии E_n называются уровнями энергии, а числа n , определяющие энергетические уровни микрочастицы, - квантовыми числами. Состояние с наименьшей энергией называется основным, все остальные - возбужденными.

n=4	$E_4 = 16 \frac{h^2}{8m \ell^2}$
n=3	$E_3 = 9 \frac{h^2}{8m \ell^2}$
n=2	$E_2 = 4 \frac{h^2}{8m \ell^2}$
n=1	$E_1 = \frac{h^2}{8m \ell^2}$
	0

Рис. 1.6

На рис. 1.6 изображена схема энергетических уровней микрочастицы в потенциальной яме.

Подставим теперь значение k из (1.38) в (1.37) и получим собственные волновые функции микрочастицы в виде:

$$\Psi_n = A \sin \frac{n\pi}{\ell} x. \quad (1.40)$$

Для нахождения A воспользуемся условием нормировки волновой функции

$$\int_V \Psi^* \Psi dV = 1,$$

которое для рассматриваемого случая примет вид:

$$\int_0^{\ell} \Psi^2 dx = 1 \quad (1.41)$$

(Ψ является действительной, поэтому $\Psi^* = \Psi$).

Подставим в (1.41) волновую функцию в виде (1.40):

$$\begin{aligned} \int_0^{\ell} \Psi^2 dx &= \int_0^{\ell} A^2 \sin^2 \frac{n\pi}{\ell} x dx = A^2 \int_0^{\ell} \frac{1 - \cos \frac{2n\pi}{\ell} x}{2} dx = \\ &= \frac{A^2}{2} \left[x - \frac{\ell}{2\pi n} \sin 2n \frac{\pi}{\ell} x \right]_0^{\ell} = \frac{A^2}{2} \ell = 1, \end{aligned}$$

$$\text{откуда } A = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \quad \text{и} \quad \Psi_n = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin \frac{n\pi}{\ell} x, \quad n=1,2,3,\dots \quad (1.42)$$

Графики волновых функций Ψ_n ($n=1,2,3,4$) изображены на рис 1.7, а.

На рис. 1.7, б дана плотность вероятности $\Psi^* \Psi$ обнаружения микрочастицы на разных расстояниях от стенок ямы для $n = 1, 2, 3$.

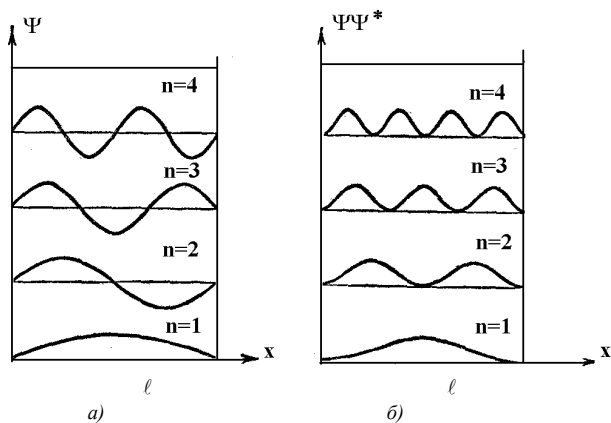


Рис.1.7

Прохождение микрочастицы через потенциальный барьер. Туннельный эффект

Рассмотрим движение микрочастицы вдоль оси x в потенциальном поле, определенном следующим образом:

$$U(x) = \begin{cases} U_0, & \text{если } 0 \leq x \leq \ell \\ 0, & \text{если } x > \ell, x < 0 \end{cases}$$

Графически это показано на рис. 1.8.

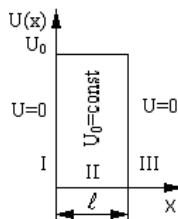


Рис. 1.8

В этом случае говорят, что область, в которой может двигаться микрочастица, разделена потенциальным барьером, ℓ — ширина барьера, U_0 — высота барьера.

Возможна различная форма потенциальных барьеров: прямоугольный барьер конечной ширины (см. рис.1.8), прямоугольный барьер бесконечной ширины, барьер произвольной формы и т.д.

Согласно классическим представлениям:

- 1) если полная энергия частицы E больше высоты U_0 потенциального барьера, то она свободно пройдет над барьером, и
- 2) если $E < U_0$, то частица отразится от барьера.

Действительно, при $E < U_0$ частица не может проникнуть из области I в области II и III (см. рис.1.8), так как это связано с нарушением закона сохранения энергии.

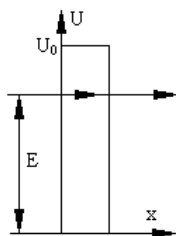


Рис. 1.9

Согласно кванто-механическим представлениям имеется определенная отличная от нуля вероятность того, что при $E > U_0$ частица отразится от барьера и полетит обратно, а при $E < U_0$ – пройдет сквозь барьер. При этом микрочастица не поднимается над барьером, ибо это противоречит закону сохранения энергии, а проходит под вершиной барьера как бы через туннель (рис. 1.9).

Явление прохождения (“просачивания”) микрочастицы с энергией, меньшей высоты потенциального барьера, через потенциальный барьер называется туннельным эффектом.

Для описания этого явления вводится понятие прозрачности D барьера. Отношение интенсивности волны де Бройля, прошедшей через барьер, к интенсивности падающей волны определяет вероятность прохождения микрочастицы сквозь барьер и называется прозрачностью барьера

$$D = \frac{I_{\text{прош}}}{I_{\text{пад}}}.$$

Расчеты показывают, что для прямоугольного потенциального барьера высотой U_0 и шириной ℓ прозрачность D выражается формулой

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} \ell},$$

где D_0 – некоторый постоянный коэффициент, близкий к единице.

Из этой формулы видно, что при увеличении ℓ и U_0 прозрачность барьера уменьшается. Например, для электронов ($m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$) при $\ell = 10^{-10} \text{ м}$ и $U_0 - E = 1 \text{ эВ}$ $D = \frac{1}{3}$, т.е. одна

треть всех электронов просачивается через барьер. Если же ширину барьера увеличить в 10 раз, то вероятность прохождения сквозь барьер уменьшится до $2 \cdot 10^{-5}$.

Известно, что в силу соотношения неопределенностей одновременно точные значения координаты x и импульса p_x (y и p_y , z и p_z) невозможны. Поэтому не имеет смысла говорить об одновременных точных значениях потенциальной энергии U , которая является функцией координат, и кинетической энергии T , которая зависит от импульса.

Измеряя координату x частицы с достаточной точностью, а следовательно, с достаточной точностью определяя $U(x)$, мы вносим неопределенность в значение импульса p_x , а следовательно,

и кинетической энергии $T = \frac{p_x^2}{2m}$.

При этом может оказаться, что неопределенность кинетической энергии ΔT микрочастицы, вызванная измерением ее координаты, превысит ту энергию, которой частице недостает, чтобы пройти над барьером.

Туннельным эффектом объясняются многие физические явления: холодная эмиссия электронов из металла, автоионизация, α – распад, спонтанное деление атомных ядер и т.д.

Линейный гармонический осциллятор

Линейным гармоническим осциллятором называют частицу, совершающую одномерные колебания под действием упругой или квазиупругой силы $F = -kx$. Примером классического

гармонического осциллятора может служить шарик массой m , подвешенный на пружине жесткостью k . Потенциальная энергия гармонического осциллятора $U = \frac{kx^2}{2}$ представлена графически на рис. 1.10. Собственная частота колебаний осциллятора равна

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \text{ тогда } U = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}.$$

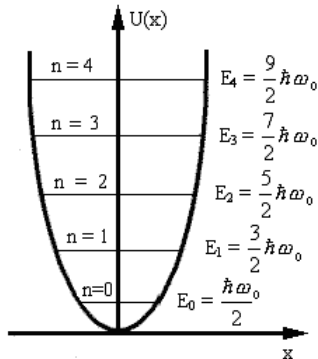


Рис. 1.10

В квантовой механике задача о колебаниях гармонического осциллятора решается с помощью уравнения Шредингера. Для одномерного гармонического осциллятора оно имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} \right) \Psi = 0. \quad (1.43)$$

Можно показать, что уравнение (1.43) имеет конечные, однозначные и непрерывные решения при значениях E_n , равных

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega_0 = (n + 1/2)\hbar \omega_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.44)$$

Из (1.44) следует, что при $n = 0$ энергия осциллятора

$$E_0 = 1/2 \cdot \hbar \omega_0 > 0.$$

Это наименьшее значение энергии осциллятора называется нулевой энергией.

Энергия гармонического осциллятора принимает дискретный ряд значений, уровни энергии отличаются друг от друга на одну и ту же величину, равную $\hbar\omega_0$. Схема энергетических уровней изображена на рис. 1.10.

Таким образом, мы рассмотрели ряд задач, в которых спектр собственных значений энергии квантово-механической системы является дискретным, причем квантование энергии получается из решения уравнения Шредингера без каких-либо дополнительных гипотез.

1.7. Квантование момента импульса

Момент импульса $\vec{L}$ частицы относительно точки O определяется как векторное произведение радиус-вектора $\vec{r}$ частицы на вектор ее импульса $\vec{p}$: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Но в квантовой механике это определение лишено смысла, так как векторы $\vec{r}$ и $\vec{p}$ не могут иметь одновременно определенных значений.

В квантовой механике применительно к моменту импульса вводятся четыре оператора: оператор квадрата момента импульса

$\hat{L}^2$ и три оператора его проекций на координатные оси $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$, причем оказывается, что одновременно могут иметь определенные значения лишь квадрат момента импульса и одна из его проекций на координатные оси, например $\hat{L}_z$.

Для нахождения собственных значений оператора $\hat{L}^2$ составляется операторное уравнение

$$\hat{L}^2 \Psi = L^2 \Psi,$$

из решения которого следует, что квадрат модуля момента импульса принимает дискретный ряд значений, определяемых соотношением

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1) \quad \text{или} \quad (1.45)$$

$$L = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}, \quad \ell = 0, 1, \dots$$

Число ℓ , определяющее величину момента импульса, называется орбитальным квантовым числом.

Момент импульса системы, состоящей из нескольких частиц, равен сумме моментов импульса отдельных частиц

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (1.45')$$

где J – орбитальное квантовое число результирующего момента.

Если система состоит из двух частиц, то

$$J = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \ell_1 + \ell_2 - 2, \dots, (\ell_1 - \ell_2),$$

где ℓ_1 и ℓ_2 – квантовые числа, определяющие модули складываемых моментов.

Собственные значения оператора проекции момента импульса $\hat{L}_z$ на ось z находятся из решения уравнения

$$\hat{L}_z \Psi = L_z \Psi$$

и имеют вид:

$$L_z = m_\ell \hbar, \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell. \quad (1.46)$$

Квантовое число m_ℓ называется магнитным квантовым числом.

Из (1.46) следует, что L_z может принимать только дискретный ряд значений, число которых равно $(2\ell + 1)$.

Квантование L^2 и L_z называется пространственным квантованием. Квантовая природа момента импульса электрона и его проекции была доказана экспериментально в опытах О.Штерна и В.Герлаха. Эти опыты будут рассмотрены в дальнейшем.

1.8. Атом водорода и водородоподобные атомы.

Уравнение Шредингера для атома водорода

До сих пор мы рассматривали задачи, в которых потенциальная функция является одномерной. В атомной физике более важен случай, когда потенциальная функция сферически симметрична, т.е. зависит только от расстояния до некоторой точки, называемой центром поля. Примерами таких систем могут служить атом водорода и водородоподобные атомы.

Рассмотрим систему, состоящую из неподвижного ядра с зарядом Ze ($Z=1$) и движущегося вокруг него электрона. Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром равна

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (1.47)$$

где r — расстояние электрона до ядра.

Графически зависимость $U=U(r)$ изображена на рис. 1.11 и имеет вид потенциальной ямы, в которой находится электрон. Потенциальная энергия электрона в атоме отрицательна и при $r \rightarrow \infty$ $U \rightarrow 0$.

Из (1.47) видно, что потенциальная энергия электрона не зависит от времени, поэтому состояние электрона в атоме водорода описывается стационарным уравнением Шредингера:

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \cdot \Psi = 0, \quad (1.48)$$

где E — полная энергия электрона в атоме.

Решение уравнения Шредингера для атома водорода представляет довольно сложную математическую задачу, поэтому мы рассмотрим только результаты, к которым приводит решение этого уравнения.

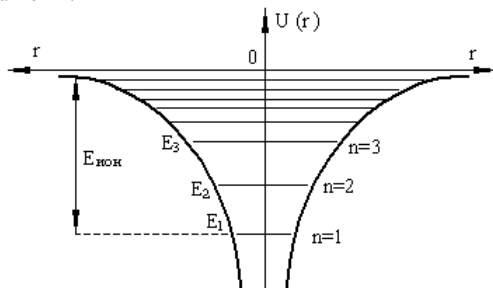


Рис. 1.11

Уровни энергии атома водорода

Из решения уравнения Шредингера (1.48) следует, что энергия электрона в атоме может принимать только дискретный ряд значений. Собственные значения или уровни энергии определяются соотношением

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.49)$$

где e и m – заряд и масса электрона,
 ϵ_0 – электрическая постоянная,
 h – постоянная Планка.

Число n , определяющее значения энергии электрона в атоме, называется главным квантовым числом.

В состояниях, энергия которых определяется соотношением (1.49), квадрат модуля волновой функции не меняется с течением времени: $|\Psi|^2 = \text{const}$. Это означает, что, находясь в этих состояниях, атом не излучает и не поглощает энергию.

Соотношение (1.49) совпадает с формулой для уровней энергии атома водорода, выведенной в теории Бора. Однако Бор получил это соотношение после введения целого ряда постулатов. В квантовой механике оно получается автоматически из решения уравнения Шредингера.

Энергетические уровни атома водорода изображены на рис. 1.11. Мы видим, что при сообщении электрону энергии, большей $E_{\text{ион}}$, электрон покинет кулоновскую потенциальную яму. Энергия $E_{\text{ион}}$ называется энергией ионизации. Для атома водорода

$$E_{\text{ион}} = \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13,6 \text{ эВ.}$$
 Собственные значения E_n атома водорода

можно выразить через энергию ионизации: $E_n = -1/n^2 \cdot E_{\text{ион}}$ (см. (1.49)). Величина $U_{\text{ион}} = E_{\text{ион}}/e$ называется потенциалом ионизации или ионизационным потенциалом. Величины $U_n = E_n/e$, где $n = 2, 3, 4, \dots$, называются соответственно первым, вторым и т.д. потенциалами возбуждения.

Орбитальное и магнитное квантовые числа

Из решения уравнения Шредингера (1.48) следует также, что собственные волновые функции, однозначные, непрерывные, конечные, удовлетворяющие этому уравнению при собственных значениях (1.49), зависят не только от главного квантового числа n , но и от квантовых чисел ℓ и m_ℓ . Как отмечалось ранее, орбитальное квантовое число ℓ определяет величину момента импульса L электрона в атоме

$$L = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad (1.50)$$

и при данном n принимает значения от 0 до $(n-1)$: $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$ (всего n значений). Состояния электрона с различными значениями ℓ принято обозначать буквами: $\ell = 0$ – s – состояние, $\ell = 1$ – p – состояние, $\ell = 2$ – d – состояние и т.д.

Магнитное квантовое число m_ℓ определяет проекцию момента импульса электрона на направление z :

$$L_z = \hbar m_\ell \quad (1.51)$$

и принимает все целочисленные значения от $+\ell$ до $-\ell$:

$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ (всего $(2\ell + 1)$ значений).

Это означает, что при данном ℓ вектор $\vec{L}$ может принимать $(2\ell + 1)$ различных ориентаций в пространстве.

Возможные ориентации вектора $\vec{L}$ для электрона в p - и d - состояниях ($\ell = 1$ и $\ell = 2$), приведены на рис. 1.12,а и 1.12,б.

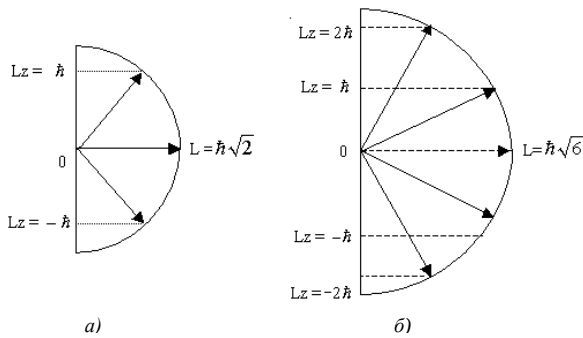


Рис. 1.12

Таким образом, каждому собственному значению энергии E_n электрона соответствует несколько собственных волновых функций Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} , отличающихся значениями квантовых чисел ℓ и

m_ℓ . Состояния с одинаковой энергией называются вырожденными, а число различных состояний с каким-либо значением энергии — кратностью вырождения этого энергетического уровня.