

Элементы квантовой механики

1. Модели атома Томсона и Резерфорда. Постулаты Бора. Опыт Франка и Герца

Вопрос о строении вещества возник задолго до наших дней. Еще в античные времена было сделано предположение о том, что все вещества состоят из атомов – неделимых частиц. Однако исследования в этом направлении стали возможны только в XVIII веке. Во второй половине XIX века было уже известно, что в состав любого вещества входят электроны. Поэтому возникли предположения, что атом не является неделимой частицей. В 1903 году Джозеф Джон Томсон (1856-1940) предложил модель атома, согласно которой атом представляет собой равномерно заполненный положительным зарядом шар, внутри которого находятся электроны. Суммарный положительный заряд шара равен суммарному заряду электронов. Рассуждения, связанные с излучением атомов, (излучает электрон – гармонический осциллятор) приводили к правильному по порядку величины размеру атомов $\sim 10^{-10}$ м. Однако экспериментальные исследования Эрнеста Резерфорда (1871-1937) показали несостоятельность этой модели.

Резерфорд проводил опыты по рассеянию α -частиц при прохождении через тонкий слой вещества. При этом наблюдалось отклонение небольшого числа частиц на углы, превышающие 90° . Однако число таких частиц составляло ничтожную долю от общего числа частиц. Основная же масса рассеивалась на углы порядка $1^\circ \div 3^\circ$. В то время было известно, что α -частицы имеют положительный, заряд равный $2e$, и, что при потере этого заряда они превращаются в атомы гелия. В связи с тем, что масса α -частицы в тысячи раз больше массы электрона, представлялось невозможным рассеяние их на электронах. Резерфорд предположил, что атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг ядра вращаются электроны. Количество рассеянных на большие углы α -частиц давало основание предполагать, что размеры ядра малы по сравнению с размерами атома.

На основании своих опытов Резерфорд пришел к выводу, что атомы состоят из ядра, малого по сравнению с размерами всего атома, в котором сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг ядра движутся электроны, масса которых мала по сравнению с массой ядра. Такая модель атома была названа *ядерной моделью*.

Модель атома Резерфорда, хорошо согласованная с экспериментом, имеет и свои недостатки. Проблема возникала, если ее рассматривать с классической точки зрения. Электрон, двигаясь по орбите, имеет некоторое

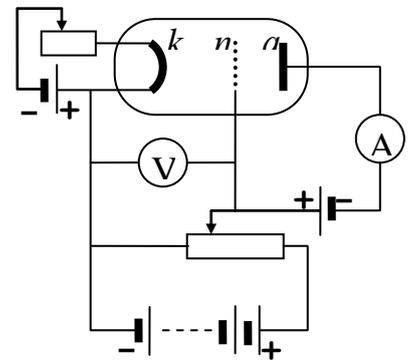
ускорение. При этом он должен излучать и, значит, терять энергию. В конце концов, электрон, истратив свою энергию, должен упасть на ядро. Однако, на практике это не так. Атомы могут существовать сколь угодно долго, если на них не действуют другие тела или поля.

Непонимание в данном вопросе устранил Нильс Бор (1885-1962), сформулировав свои **постулаты**:

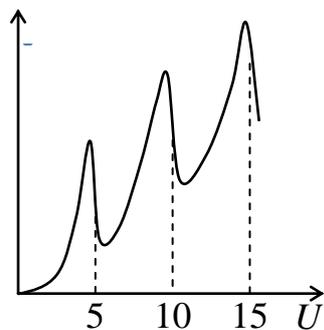
1. Электрон в атоме может находиться не во всех состояниях, допускаемых классической механикой, а только в некоторых избранных (квантовых стационарных) состояниях, характеризующихся дискретным значением момента импульса, кратным постоянной Планка $l_n = n\hbar$ (n - целое неотрицательное число). В этих состояниях атом не излучает и не поглощает энергию.

2. Переход из одного стационарного состояния в другое сопровождается излучением или поглощением одного светового кванта с энергией, равной разности энергий в стационарных состояниях.

Эксперимент, проведенный Джеймсом Франком (1882-1964) и Густавом Герцем (1887-1975), подтвердил постулаты Бора. Первоначальная задача эксперимента состояла в измерении потенциалов ионизации атомов. С катода k , в результате термоэлектронной эмиссии, вылетают электроны. При прохождении разности потенциалов U_1 , между катодом k и сеткой n они приобретают энергию eU_1 . Если энергия электронов достаточно велика, то, пройдя через сетку, они преодолели небольшой задерживающий потенциал U_2 и попадут на анод a . Тогда амперметр покажет наличие тока. Если бы в сосуде поддерживался вакуум, то зависимость тока от потенциала U_1 была бы плавной. Однако, при проведении эксперимента баллон заполнялся инертным газом, либо парами металлов (Франк и Герц применяли пары ртути). Такой выбор был сделан с тем расчетом, чтобы не образовывались отрицательные ионы при захвате электрона.



Столкновение электронов с молекулами газа могут быть упругими и неупругими. При упругом столкновении электрон не передает энергию атому, а лишь изменяет направление ее движения. Совершив несколько таких столкновений, электрон может попасть на анод, преодолев задерживающий потенциал U_2 . Если же столкновение неупругое, то электрон, потеряв часть энергии, может не достигнуть анода. Следовательно, на анод a могут попасть лишь электроны, не испытавшие неупругого соударения с атомами, вследствие чего сила тока в цепи анода уменьшается. Когда разность потенциалов U_1 достигает такого значения, что достаточное число электронов после неупругого столкновения успевают приобрести энергию, необходимую для преодоления задерживающего потенциала U_2 , начинается



новый рост силы тока. Максимумы силы тока в опытах Франка-Герца наблюдались при значении U_1 , равном 4,9 В; 2·4,9 В; 3·4,9 В и так далее.

Таким образом, эксперимент Франка-Герца показал, что спектр поглощаемой атомами энергии не непрерывен, а дискретен, минимальная порция которую может поглотить атом ртути, равна 4,9 эВ. Этот факт явился подтверждением первого постулата Бора.

Опыты Франка-Герца подтверждают также и второй постулат Бора. При прохождении потенциала 4,9 В электрон получает энергию eU_1 , которую может передать атому. Атом, в свою очередь, стремится вернуться в основное состояние, излучая при этом волны с некоторой частотой ν .

$$eU = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{eU} \approx 255 \text{ нм}.$$

Излучение с такой длиной волны действительно было обнаружено в ультрафиолетовой области спектра.

2. Теория водородоподобного атома

Исходя из теории Планка, электрон в атоме может принимать состояние гармонического осциллятора, энергия которого определяется выражением

$$E_n = n \cdot h\nu, \quad (2.1)$$

где n – целое число.

На основании первого постулата Бора электроны в атоме, двигаясь по круговым орбитам, принимают дискретные значения момента импульса

$$m_e v r = n\hbar. \quad (2.2)$$

Число n есть главное квантовое число. Иногда данное утверждение называют первым постулатом Бора.

Проведем расчет энергии стационарных состояний. Для этого рассмотрим электрон, движущийся в поле ядра с зарядом Ze . Будем считать, что другие электроны не оказывают действие на выбранный электрон. Тогда уравнение движения электрона имеет вид

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}. \quad (2.3)$$

Из уравнения (2.2) следует, что радиус траектории электрона равен $r = n\hbar/m_e v$. Подставив это выражение в формулу (2.3), получим

$$v = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{n\hbar}.$$

Тогда радиус движения электрона r_n по орбите с номером n выражается формулой

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e Z e^2} n^2, \quad (2.4)$$

где n принимает значения 1, 2, 3,.... Радиус первой орбиты ($n=1$) в атоме водорода ($Z=1$) называют **первым боровским радиусом**

$$r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Энергия электрона складывается из кинетической энергии движения по орбите и потенциальной энергии притяжения к ядру. Электрон в атоме находится в связанном состоянии, поэтому потенциальная энергия электрона отрицательна. С учетом этого обстоятельства получаем выражение для полной энергии в виде

$$E = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r}.$$

Но из уравнения (2.3) следует, что кинетическая энергия электрона в атоме равна

$$\frac{m_e v^2}{2} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r}.$$

Тогда,

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z e^2}{2r} - \frac{Z e^2}{r} \right) = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r}.$$

Подставляя выражение для r_n , получим

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (2.5)$$

Состояние атома с $n=1$ называют **основным** или **невозбужденным**. Для атома водорода ($Z=1$) энергия основного состояния равна $E_1 = -13,6$ эВ. При переходе атома из состояния с главным квантовым числом n' в состояние с главным квантовым числом n , излучается или поглощается фотон с частотой

$$\nu = \frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right). \quad (2.6)$$

Если энергия, сообщенная электрону, достаточно велика, то он может перейти на орбиту с квантовым числом $n'=\infty$, то есть покинуть пределы атома. В результате этого атом ионизируется. Энергия, необходимая для ионизации атома, называется **энергией ионизации**. Принято считать, что энергия ионизации атома равна энергии, необходимой электрону, чтобы покинуть атом, находящийся в невозбужденном состоянии. Тогда энергия ионизации атома водорода равна 13,6 эВ.

Величина, стоящая перед скобкой в выражении (2.6), вычисленная при $Z=1$, зависит только от мировых констант. Она получила название **постоянной Ридберга**. При подстановке числовых значений получается

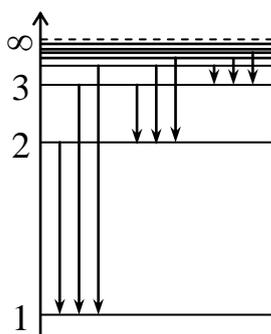
величина, хорошо согласующаяся с экспериментальным значением постоянной Ридберга

$$R' = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} = 3,288 \cdot 10^{15} \text{ Гц.}$$

Постоянная Ридберга имеет размерность частоты. Ее числовое значение равно частоте фотона, который должен поглотить электрон в атоме водорода, чтобы перейти из основного состояния ($n=1$) в свободное состояние ($m=\infty$). Если в выражении (2.6) перейти от частот к длинам волн, то оно примет вид

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R'}{c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = R \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (2.7)$$

Величину $R = R'/c = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ также называют постоянной Ридберга.



В спектроскопии принято изображать энергетическое состояние атома в виде диаграммы. Уровни энергии нумеруются квантовыми числами. За нуль принята энергия при $n=\infty$. Выше пунктирной линии энергия не квантуется, то есть энергетический спектр непрерывен. Принято считать, что если $E > 0$, то электрон не связан с ядром. Переходы на уровень с одним и тем же n и различными m называются *серией*.

Для водорода эти серии имеют свои собственные названия: $n=1$ – серия *Лаймана*, $n=2$ – серия *Бальмера*, $n=3$ – серия *Пашена*, $n=4$ – серия *Брэкетта*, $n=5$ – серия *Пфунда*.

Следует отметить, что в отличие от уравнения Шредингера, решение которого приводит к квантованию системы, квантование по Бору опирается на постулаты, как на исходные недоказуемые утверждения.

3. Гипотеза де Бройля. Корпускулярно-волновой дуализм. Волновые и корпускулярные свойства частиц.

В первой четверти XX века уже сложилась парадоксальная, но подтверждаемая опытом двойственная природа света. В 1923-1924 г.г. Луи де Бройль (1892-1987) выдвинул и развил идею о волнах вещества. Он поставил вопрос: не распространяется ли корпускулярно-волновой дуализм на обычное вещество? Если это действительно так, то каковы волновые свойства частиц вещества?

Де Бройль предположил, что с частицей, движущейся с постоянной скоростью \vec{v} , связана какая-то плоская монохроматическая волна. Эту волну можно представить в комплексной форме в виде функции $\Psi(x, y, z)$, которая имеет вид

$$\Psi = \Psi_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad (3.1)$$

распространяющаяся в направлении \vec{v} . Здесь \vec{k} – волновой вектор и ω – частота волны. Такие волны получили название *волн де Бройля*. О

физическом смысле функции Ψ де Бройль не мог сказать ничего определенного. Однако, он перенес связь между корпускулярными и волновыми величинами с фотонов на все другие микрочастицы. Таким образом, он постулировал, что

$$\varepsilon = \hbar\omega; \quad \vec{p} = \hbar\vec{k},$$

где ε – полная энергия частицы, \vec{p} – импульс частицы. Во всякой инерциальной системе отсчета волновой вектор \vec{k} определен абсолютно однозначно, поскольку он однозначно выражается через импульс частицы. Напротив, соотношение для энергии такой однозначностью не отличается. Это связано с тем, что энергия определяется всегда с точностью до произвольной постоянной.

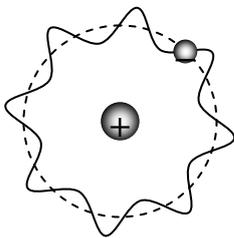
Рассмотрим некоторые свойства волн де Бройля. Прежде всего мы можем получить длину волны де Бройля:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p}. \quad (3.2)$$

Скорость, с которой движутся точки волны с постоянной фазой, называется **фазовой скоростью**. Для фазовой скорости волны де Бройля

$$v_{\phi} = \frac{\omega}{k} = \frac{\varepsilon}{p}. \quad (3.3)$$

Де Бройль использовал представление о волнах для наглядного толкования того факта, что электрон, двигаясь по орбите с ускорением, не излучает энергию. Он рассмотрел волну, бегущую вокруг ядра по круговой орбите электрона. Если длина орбиты равна целому числу длин волн де Бройля, то волна при обходе вокруг ядра будет всякий раз возвращаться в исходную точку с той же фазой и амплитудой. В каждой точке орбиты установится неизменный колебательный режим и излучение не возникнет. Такое состояние и будет **стационарным**. Исходя из этих соображений, де Бройль записал условие стационарности орбит так



$$\frac{2\pi r}{\lambda} = n,$$

где r – радиус орбиты, n – целое число.

Гипотеза де Бройля получила свое подтверждение. Наиболее наглядными в этом смысле были опыты Джозефа Томсона (1856-1940) и Петра Саввича Тартаковского (1895-1940). Они получили дифракционную картину после прохождения быстрых электронов через металлическую фольгу. Но в этих опытах через фольгу проходило большое количество электронов, поэтому можно было предположить, что дифракция обусловлена большим количеством электронов. Чтобы выяснить этот вопрос, советские физики Биберман, Сушкин и Фабрикант провели опыты с низкой интенсивностью пучка. Промежуток времени между двумя последовательными прохождениями электронов через кристалл в 30000 раз больше времени прохождения одним электроном всего прибора. При

достаточном времени проведения эксперимента результат не отличался от полученного ранее.

В настоящее время дифракция электронов широко используется для исследования строения вещества. Несмотря на то, что диапазон волн электронов тот же, что и для рентгеновских лучей, дифракция электронов позволяет решить ряд задач, которые недоступны при рентгеноструктурном анализе. Преимущества дифракции электронов возникают по следующим причинам: во-первых, так как электроны заряжены, то они взаимодействуют не только с электронами атома, но и с его ядром; во-вторых, благодаря наличию заряда, электроны взаимодействуют с веществом гораздо сильнее рентгеновских лучей. Это позволяет получить электронограммы от тончайших пленок толщиной до нескольких десятков ангстрем.

4. Волновая функция. Уравнение Шредингера. Стационарное уравнение Шредингера.

Мы уже говорили, что состояние частицы описывается некоторой комплексной функцией $\Psi = \Psi_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$. Однако мы ничего не говорили о самой этой функции. Попробуем выяснить физический смысл функции Ψ . Допустим, что пучок частиц падает на какое-либо дифракционное устройство. В связи с тем, что каждая частица проявляет волновые свойства, можно предположить, что пучок состоит из одной частицы. При прохождении соответствующей волны де Бройля через дифракционное устройство она разрывается на несколько дифракционных пучков. Нельзя допустить, что в каждом из них находится часть частицы. Если на пути каждого из пучков поставить счетчик, то один из них сработает, обнаружив ее полностью. Нельзя также сказать, что частица находится в одном определенном пучке. Такое положение вещей совпадало бы с классической точкой зрения. Если повторить тот же опыт вновь, то частица опять будет обнаружена в дифракционном пучке, но не обязательно в том же самом. Подобные трудности вынудили Макса Борна (1882-1970) предложить статистическую интерпретацию волн де Бройля. Величина

$$dP = |\Psi(x, y, z)|^2 dV = \Psi^* \Psi \cdot dV \quad (4.1)$$

определяет вероятность того, что частица будет обнаружена в пределах бесконечно малого объема dV , окружающего точку с координатами $\vec{r} = (x, y, z)$. Здесь звездочка Ψ^* является функцией, комплексно сопряженной к функции Ψ .

Очевидно, что интеграл от dP по всему объему должен равняться единице

$$\int_V dP = \int_V \Psi^* \Psi \cdot dV = 1. \quad (4.2)$$

Действительно, этот интеграл дает вероятность того, что частица находится в одной из точек пространства. Условие (4.2) носит название *условия нормировки*, а функция Ψ – *нормированной функции*. Необходимо также отметить, что волны де Бройля являются существенно комплексными. В общем случае функция Ψ является функцией как координат, так и времени.

Для нахождения таких функций нужно одно или несколько уравнений, которые бы разрешились относительно Ψ . Так как уравнения должны носить общий характер, то они должны удовлетворять следующим условиям: во-первых, в него должны входить основные физические константы; во-вторых, в уравнение может входить масса и импульс частицы, но их значения не должны быть конкретизированы; в-третьих, необходимо, чтобы силовые поля, в которых движется частица, были представлены в общем виде; и, наконец, уравнения должны быть линейны и однородны относительно функции Ψ . Данную задачу решил Эрвин Шредингер (1887-1961). Он постулировал уравнение, которое было названо его именем

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}) \cdot \Psi(\vec{r}, t), \quad (4.3)$$

где m – масса частицы; $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа; U – функция, градиент которой, взятый с обратным знаком, определяет силу, действующую на частицу, т.е. потенциальная энергия частицы; i – мнимая единица.

Возьмем в качестве примера функцию $\Psi = \Psi_0 e^{-i(\omega t - kx)}$, описывающую плоскую волну де Бройля, распространяющуюся в направлении x , и перепишем ее в виде $\Psi = \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(p \cdot x - E \cdot t)}$. Для подстановки этой функции в уравнение (4.3) возьмем от нее первую производную по времени и вторую по координате

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} E \cdot \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(p \cdot x - E \cdot t)} = -\frac{i}{\hbar} E \cdot \Psi \quad \text{или} \quad E = \frac{1}{\Psi} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}; \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 p^2 \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(p \cdot x - E \cdot t)} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad \text{или} \quad p^2 = -\frac{\hbar^2}{\Psi} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}. \end{aligned}$$

Если частица движется со скоростью много меньшей скорости света, то связь ее полной энергии с импульсом определяется соотношением

$$E = \frac{p^2}{2m} + U \quad \text{или} \quad \frac{p^2}{2m} = E - U.$$

Тогда

$$-\frac{1}{\Psi} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{\Psi} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} - U.$$

Умножив это выражение на Ψ , получим уравнение

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x,t) + U \cdot \Psi(x,t),$$

которое есть одномерный аналог уравнения (4.3). Данные рассуждения, однако, нельзя использовать как вывод уравнения Шредингера, а лишь для иллюстрации того, каким образом можно прийти к установлению данной зависимости.

Особое значение в квантовой механике имеют **стационарные состояния частицы**. В таких состояниях функцию Ψ можно представить в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от времени, а другая только от координат

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot \exp(-i\omega t). \quad (4.4)$$

Тогда

$$\Psi^* \Psi = \psi^* \cdot \exp(i\omega t) \cdot \psi \cdot \exp(-i\omega t) = \psi^* \psi.$$

Это означает, что функция Ψ является нормированной, а плотность вероятности не зависит от времени. Подставляя выражение (4.4) в уравнение Шредингера, получим

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \cdot \psi = E \cdot \psi. \quad (4.5)$$

Уравнение (4.5) называется **уравнением Шредингера для стационарных состояний** или **стационарным уравнением Шредингера**. Это уравнение удовлетворяет принципу суперпозиции. Однако суперпозиция стационарных состояний с различными энергиями уже не будет стационарным состоянием. Шредингер показал, что уравнение (4.5) полностью решает проблему квантования системы. Для этого под E следует понимать энергию системы в стационарном состоянии, а на физический смысл функции $\psi(\vec{r})$ никаких предположений вводить не требуется.

5. Соотношение неопределенностей Гейзенберга

Рассмотрим состояние движения квантовой частицы, интересуясь положением и импульсом частицы в момент времени $t = 0$. Такое состояние описывается волновой функцией $\Psi(x, 0)$.

Как было сказано выше, в общепринятой в настоящее время интерпретации М. Борна волновая функция должна быть истолкована в понятиях вероятности. Частицу вероятнее всего обнаружить там, где амплитуда (т.е. модуль или абсолютное значение) её волновой функции велика. Если начальная волновая функция такова, что её амплитуда равна нулю всюду за пределами малой области, то можно утверждать, что в момент времени $t = 0$ частица находится в пределах этой малой области и её положение известно довольно точно. Напротив, если начальная волновая функция распространяется на большую область, в пределах которой её

амплитуда меняется мало, то частице нельзя приписать определенное положение, т.е. в момент времени $t=0$ положение частицы известно с большой неопределенностью. Мерой вероятности обнаружения частицы является квадрат абсолютного значения волновой функции.

Таким образом, из волновых представлений следует, что *точное положение* частицы в данный момент времени, вообще говоря, *не может быть задано*, а точность, с которой это положение известно, зависит от состояния движения (волновой функции) частицы.

Аналогичные соображения справедливы и для другой переменной – импульса. Поскольку импульс и длина волны частицы связаны соотношением де-Бройля, понятно, что нельзя точно знать импульс, если плохо определена длина волны. В свою очередь, чтобы указать длину волны необходимо, чтобы волновая функция имела хотя бы некоторые свойства периодичности. Поэтому точность определения импульса также зависит от состояния движения частицы – для протяженной синусоидальной волны он может быть определен весьма точно и, наоборот, в случае волны произвольной формы, для которой понятие длины волны вообще неприменимо, лишь очень грубо.

Гейзенберг показал, что, хотя не существует пределов точности, с которой можно определить либо импульс, либо положение частицы, имеется принципиальный предел для точности определения этих величин в один и тот же момент времени, т.е. для данной волновой функции.

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (5.1)$$

Рассмотрим, как можно прийти к соотношению неопределенностей, (5.1), описывая движение частицы волновой функцией $\Psi(\vec{r}, t)$.

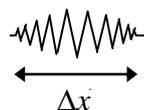
Пусть имеется свободная частица. Её волновая функция может быть представлена уравнением плоской волны

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})\right),$$

и плотность вероятности есть

$$\frac{dW}{dV} = |\Psi|^2 = A^2 = const.$$

Такая (свободная) частица не локализована. Чтобы локализовать частицу в некоторой области пространства (в одномерном случае – в интервале значений координаты Δx), следует сопоставить ей некий пакет волн (см. рисунок ниже),



который может быть представлен интегралом:

$$\Psi(x,t) = \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} a(k) \cos[\omega(k)t - kx] dk . \quad (5.2)$$

В отличие от свободной частицы, для которой в любой точке пространства амплитуда волновой функции отлична от нуля, амплитуда волнового пакета, соответствующего пространственно локализованной частице, отлична от нуля на отрезке $\sim \Delta x$. Т.е. локализация частицы описывается пакетом, или суперпозицией волн де-Бройля.

Протяженность волнового пакета по импульсу Δp_x можно определить как промежуток, в пределах которого импульс существенно отличается от нуля. Соответственно, интервал значений модуля волнового вектора $\Delta k = \frac{\Delta p_x}{\hbar}$, на котором амплитуда волнового спектра существенно отлична от нуля, определяет ширину спектра волнового пакета.

Рассмотрим волновой пакет (5.2) в момент времени $t = 0$, положив

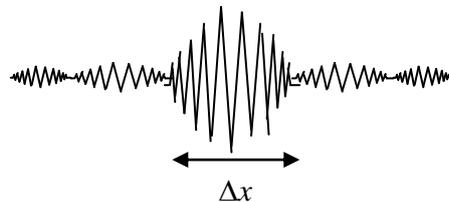
$$a(k) = const \equiv a(k_0)$$

во всем интервале изменения значений волнового числа $[k_0 - \Delta k, k_0 + \Delta k]$.

Тогда

$$\begin{aligned} \Psi(x,0) &= a(k_0) \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} \cos kx dk = \\ &= a(k_0) \frac{\sin kx}{x} \Big|_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} = a(k_0) \frac{1}{x} [\sin(k_0 + \Delta k)x - \sin(k_0 - \Delta k)x] = \\ &= 2a(k_0) \frac{1}{x} \sin \Delta kx \cos k_0x, \end{aligned}$$

где $2a(k_0) \frac{1}{x} \sin \Delta kx$ - медленно меняющаяся амплитуда.



Ближайшие нули этой функции есть $\sin \Delta kx = 0$; $\Delta kx = \pm \pi$ (последующие максимумы амплитуд незначительны по сравнению с основным максимумом), откуда протяженность волнового пакета может быть найдена

как $\Delta x = \frac{2\pi}{\Delta k}$ и

$$\Delta x \Delta k = 2\pi . \quad (5.3)$$

Умножая (5.3) на \hbar , получаем

$$\Delta p_x \Delta x = 2\pi\hbar.$$

Если теперь понимать под Δx и Δp_x неопределенности (разброс значений) при измерении координаты и импульса, то можно сделать вывод, что

$$\Delta p_x \Delta x \geq 2\pi\hbar. \quad (5.4)$$

Формула (5.4) представляет один из вариантов соотношения неопределенностей. Стоит отметить, что при рассмотрении различных конкретных примеров в правой части соотношения (5.4), вообще говоря, могут быть получены разные значения, пропорциональные \hbar : $2\pi\hbar$; $4\pi\hbar$ и т.д. Однако, если под неопределенностью измеряемых величин понимать **среднеквадратичные отклонения физических величин от их среднего значения**, т.е.

$$\Delta x = \left(\overline{\Delta x^2} \right)^{1/2} = \left(\overline{(x - \bar{x})^2} \right)^{1/2},$$

$$\Delta p_x = \left(\overline{\Delta p_x^2} \right)^{1/2} = \left(\overline{(p_x - \bar{p}_x)^2} \right)^{1/2},$$

то соотношение (5.4) приводится к виду:

$$\begin{cases} \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \end{cases}, \quad (5.5)$$

Выражения (5.5) называются **соотношениями неопределенностей Гейзенберга**, которые определяют **абсолютный предел точности одновременного измерения** (для данной волновой функции) величин, связанных соотношением (5.5), который в самой благоприятной ситуации достижим, но не может быть превзойден ни при каких обстоятельствах.

Пары величин (p_x, x) , (p_y, y) и (p_z, z) называют канонически сопряженными.

Кроме данных пар канонически сопряженных величин существуют также другие пары канонически сопряженных величин. Оказывается, что соотношение неопределенностей всегда выполняется для любой пары канонически сопряженных (A, B) :

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Иными словами, **произведение неопределенностей значений двух сопряженных переменных не может быть меньше $\hbar/2$** .

Отметим, что иногда соотношение неопределенностей получает следующее толкование: в действительности у микрочастицы имеются точные значения координат и импульсов, однако осязаемое для такой частицы воздействие измерительного прибора не позволяет точно определить эти

значения. Такое толкование является *совершенно неправильным*. В частности, оно противоречит наблюдаемым в опытах явлениям дифракции микрочастиц.

Соотношение неопределенностей обусловлено корпускулярно-волновой природой микрообъектов. Оно указывает, в какой мере можно пользоваться понятиями классической механики применительно к микрочастицам, в частности, говорить о траекториях микрочастиц.

Понятие траектории связывается с возможностью указать в каждый момент времени вполне определенные значения координат и скорости частицы. Заменяв в выражении (5.1) p_x на mv_x , получим соотношение

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m}.$$

Очевидно, что чем больше масса частицы, тем меньше неопределенности её координаты и скорости и, следовательно, тем больше оснований для характеристики движения частицы использовать траекторию.

При определенных условиях даже движение микрочастицы можно описывать траекторией. Примером может служить движение электрона в электронно-лучевой трубке. Пусть длина трубки $l = 100 \text{ мм}$, а след электронного пучка на экране имеет радиус $r \approx 10^{-2} \text{ мм}$. Это дает

погрешность в определении импульса электрона $\frac{\Delta p}{p} \sim \frac{r}{l} \sim 10^{-4}$. Импульс

электрона мы найдем, положив ускоряющее напряжение в трубке равным

$U \sim 10^4 \text{ В}$. Тогда из $\frac{p^2}{2m} = eU$ получаем

$$p = \sqrt{2meU} \approx 5 \cdot 10^{-23} \text{ кг} \cdot \text{м/с} \quad \text{и} \quad \Delta p = 5 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot \text{м/с},$$

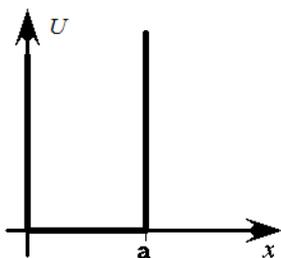
и, наконец,

$$\Delta x = \frac{\hbar/2}{\Delta p} \approx 10^{-8} \text{ м} = 10^{-5} \text{ мм} = 10^{-3} r.$$

Понятно, что для описания движения электрона в электронно-лучевой трубке применимо понятие траектории.

6. Частица в одномерной потенциальной яме.

Мы будем рассматривать движение квантовой частицы только вдоль координатной оси Ox . В этом случае волновая функция частицы будет зависеть только от координаты x : $\Psi = \Psi(x)$. Движение частицы в одномерной потенциальной яме является примером такого движения. Потенциальной ямой называется область пространства, в которой потенциальная энергия меньше, чем в окружающем пространстве. В частности



движение электрона в кулоновском потенциале ядра есть движение в потенциальной яме. Рассмотрим простейший случай одномерной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками. Её можно описать следующими уравнениями:

$$U(x) = 0, x \in \{0, a\}; \quad U(x) = \infty, \quad x \leq 0, x \geq a.$$

Так как энергия частицы внутри ямы нулевая, то существует только вероятность нахождения частицы внутри ямы, так как она не может преодолеть стенки ямы: $P(x)|_{x \geq a} = 0$. Так как волновая функция имеет смысл

плотности вероятности нахождения частицы в той или иной точке пространства, то и $\Psi(x)|_{x \leq 0} = 0$. Таким образом имеет смысл искать волновую

функцию только внутри ямы. Стационарное уравнение Шредингера внутри ямы имеет вид:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi = 0.$$

Здесь E – энергия частицы.

Мы должны потребовать, чтобы волновая функция частицы была непрерывна по координате x . Это означает, что должны быть выполнены граничные условия:

$$\begin{cases} \Psi(0) = 0 \\ \Psi(a) = 0 \end{cases} \quad (6.1).$$

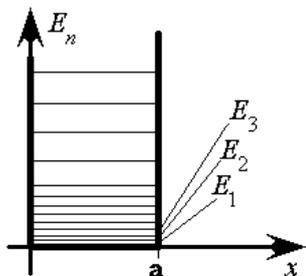
Введём следующее обозначение: $k^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2} E$. Тогда уравнение Шредингера примет вид:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0.$$

Решением данного уравнения является функция

$$\Psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx).$$

Используем первое граничное условие: $\Psi(0) = A\sin(k0) + B\cos(k0) = 0$, следовательно, $B\cos(k0) = 0$. Но $\cos(0) = 1$, поэтому $B = 0$. Применим теперь второе граничное условие: $\Psi(a) = A\sin(ka) = 0$. То есть $ka = \pi n, n \in \mathbb{Z}$.



Получается, что k зависит от n . Тогда $k_n = \frac{\pi n}{a}$.

Очевидно, что k принимает дискретные значения.

Вспоминая, что $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$, получим с учётом

последнего выражения: $\left(\frac{\pi n}{a}\right)^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$. Отсюда

$$E = E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{\pi n \hbar}{a}\right)^2,$$

причём минимальная энергия соответствует $n=1$ и равна: $E_{\min} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\pi \hbar}{a} \right)^2$.

Таким образом, энергию движущейся частицы внутри потенциальной ямы мы можем представить в виде энергетических уровней. Волновая функция такой частицы имеет вид: $\Psi_n = A \sin(k_n x)$. Волновая функция основного

состояния $\Psi_1 = A \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$. Эта функция внутри ямы изменяется и с

уменьшением размера ямы энергия возрастает. Найдём константу A из условия нормировки: вероятность нахождения частицы внутри ямы равна 1:

$$\int_0^a \Psi^* \Psi dx = 1.$$

$$\int_0^a A^2 \sin^2 kx dx = A^2 \int_0^a \frac{1 - \cos 2kx}{2} dx = A^2 \left[\frac{x}{2} - \frac{1}{4k} \sin \frac{2\pi x}{a} \right]_0^a = \frac{A^2 a}{2} = 1.$$

Отсюда $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$ и для волновой функции имеем: $\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right)$.

7. Квантование атомных систем

Стационарное уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \cdot \psi = E \cdot \psi$$

позволяет найти функцию состояния, т.е. определить вероятность нахождения частицы в различных точках пространства. В соответствии со своим смыслом функция состояния должна быть однозначной, непрерывной и конечной. Кроме того, она должна иметь непрерывные производные по координатам и времени. В соответствии с теорией дифференциальных уравнений уравнение Шредингера имеет решение не при любых значениях энергии E . Такие избранные значения энергии называются **собственными значениями**, а соответствующие им решения уравнения – **собственными функциями**. Совокупность собственных значений называется **энергетическим спектром**. Спектр может быть дискретным или сплошным. Другими словами, квантование энергии получается непосредственно из основных положений квантовой механики без каких-либо дополнительных предположений.

К настоящему времени аналитическое решение уравнения Шредингера получено только для водородоподобной системы, т.е. для системы, состоящей из ядра и единственного электрона. В этом случае потенциальная функция $U(\vec{r})$ будет равна

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r},$$

где r – расстояние от ядра атома до электрона. Тогда уравнение Шредингера принимает следующий вид

$$\nabla^2\psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (7.1)$$

Решения уравнения (7.1) существуют при любых значениях $E > 0$ и при дискретных значениях $E_n < 0$. Процесс решения данной задачи не имеет для нас большого интереса, поэтому приведем лишь конечный результат. Отметим только, что для этого необходимо воспользоваться сферическими координатами, так как поле, в котором движется электрон, имеет центральную симметрию. Случай, когда энергия электрона E принимает положительные значения, соответствует свободному электрону. Если же она отрицательна, то электрон необходимо считать связанным.

Можно показать, что функции ψ , являющиеся решением уравнения (7.1) (они называются собственными функции этого уравнения) содержат три целочисленных параметра. Во-первых, это **главное квантовое число** n , которое характеризует полную энергию электрона. Во-вторых, **орбитальное квантовое число** l . Оно принимает значение от 0 до $n-1$ и определяет модуль момента импульса электрона $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$. Третий целочисленный параметр m_l принимает значение $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ и определяет проекцию момента импульса на некоторую выбранную ось z ($L_z = \hbar \cdot m_l$). Данный параметр называют **магнитным квантовым числом**.

Из вышеприведенного следует, что при одном и том же значении энергии (кроме основного состояния), получается несколько функций $\psi = \psi_{nlm_l}(\vec{r})$, отличающихся значением l и m_l . Такие состояния частицы называют **вырожденными**. При некотором конкретном значении главного квантового числа n орбитальное квантовое число l принимает n различных значений. А при одном фиксированном значении l магнитное квантовое число m_l принимает $2l+1$ значение. Следовательно, общее число вырожденных состояний будет равно

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \frac{1 + (2(n-1)+1)}{2} \cdot n = n^2. \quad (7.2)$$

В атомной физике применяются следующие обозначения для различных состояний частиц: $1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d; 4s, 4p, 4d, 4f$ и т.д. В данных обозначениях цифры указывают значение главного квантового числа n , а буквы – значение орбитального квантового числа l . При этом $s \rightarrow l = 0$, $p \rightarrow l = 1$, $d \rightarrow l = 2$, $f \rightarrow l = 3$ и так далее.

Мы знаем, что испускание и поглощение света происходит при переходах электрона с одного энергетического уровня на другой. При этом

необходимо, чтобы орбитальное квантовое число l изменялось бы на ± 1 . Это условие называют *правилом отбора*. Изменение же магнитного квантового числа может принимать значения 0 и ± 1 .

8. Спин

Наличие у атомов магнитных моментов и их квантование было доказано прямыми опытами Отто Штерна (1888-1969) и Вальтера Герлаха (1889-1979). Опыты заключались в следующем. В сосуде с высоким вакуумом создавался узкий пучок исследуемых атомов. Пучок проходил через сильное магнитное поле. Конфигурация полюсных наконечников магнита такая, чтобы создать сильное неоднородное магнитное поле. Если предположить, что атом обладает магнитным моментом, то в направлении оси z пучок должен расщепиться на $2l+1$ пучок (это определяется квантовым числом m_l). Однако, число пучков было не только нечетным, а напротив, было всегда четным. В первоначальных опытах использовались атомы серебра и водорода. Для этих элементов $l = 0$, но при этом пучок разделялся на два пучка.

Другие опыты, которые говорили о недостатках квантовой теории, состояли в исследовании спектральных линий щелочных металлов. Исследования атомов с помощью приборов высокой точности показали, что каждая спектральная линия образует дуплетную структуру, то есть состоит из двух близких линий. Такие результаты наводили на мысль о существовании четвертого квантового числа. Гипотеза состояла в том, что у электрона имеется не только момент количества движения, связанный с движением электрона как целого, но существует еще собственный механический момент количества движения. Он был назван *спином*. Его обозначают \vec{L}_s .

Поначалу предполагалось, что спин связан с вращением электрона вокруг своей оси. Однако, в этом случае отношение проекции магнитного спинового момента на некоторую ось к проекции спина на ту же ось должно было быть в два раза меньше, чем это показывает опыт. Таким образом, спин не имеет классического истолкования. Величина спина электрона определяется по общим законам квантовой механики

$$L_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}; \quad L_{sz} = m_s\hbar, \quad (8.1)$$

где $m_s = \pm s = \pm 1/2$.

Наличие собственного момента количества движения было также обнаружено и у других частиц. Для различных частиц квантовое число m_s может принимать значения 0, $\pm 1/2$, ± 1 .