

Волновые свойства частиц вещества

(понятие о квантовой механике)

1. Волновые свойства частиц вещества.
2. Соотношение неопределённостей.
3. Волновая функция. Уравнение Шрёдингера.
4. Применение уравнения Шрёдингера.
5. Атом водорода в квантовой механике.

Литература

1. Трофимова Т. И. Курс физики. - § 213 - 220, 223
2. Савельев, И.В. Курс общей физики. В 5-и тт. Том 5. Квантовая оптика. Атомная физика. [Электронный ресурс] : учеб. пособие — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2011. — 384 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/708>.

Вопрос 1. Волновые свойства частиц вещества

В 1923 г. французский физик Луи де Бройль выдвинул гипотезу об универсальности корпускулярно - волнового дуализма. Он предположил, что дуализм «волна-частица» не является особенностью только излучений, но имеет универсальный характер и должен быть распространен на частицы вещества.

Де Бройль утверждал, что не только фотоны, но и электроны и любые другие частицы материи наряду с корпускулярными обладают также и волновыми свойствами.

Согласно де Бройлю, с каждым микрообъектом связаны, с одной стороны, *корпускулярные характеристики* – энергия E и импульс p , а с другой стороны, *волновые характеристики* – частота ν и длина волны λ . Гипотеза де Бройля вначале казалась очень странной. Поэтому эти волны стали называть «волны де Бройля».

Любой движущейся частице, обладающей импульсом p , сопоставлялся волновой процесс с длиной волны, определяемой по формуле де Бройля



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

Согласно гипотезе де Бройля, корпускулярные и волновые характеристики микрообъектов связаны такими же соотношениями, как и у фотона.

$$E = h\nu, p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Через несколько лет эта гипотеза получила экспериментальное подтверждение.

Было обнаружено явление дифракции электронов !

В 1927 г. Дэвиссон и Джермер обнаружили дифракцию электронов при рассеянии (отражении) электронных пучков от кристалла никеля.

По положению дифракционных максимумов была определена длина волны электронов, в точности совпавшая с длиной волны де Бройля.

В 1928 г. Дж. Томсон наблюдал дифракционную картину, возникающую при прохождении пучка электронов через поликристаллическую фольгу из золота.

В этих опытах кристаллическая фольга играет роль дифракционной решетки, поскольку периодические межатомные расстояния соизмеримы с величиной длины волны, которая соответствует движущимся электронам.

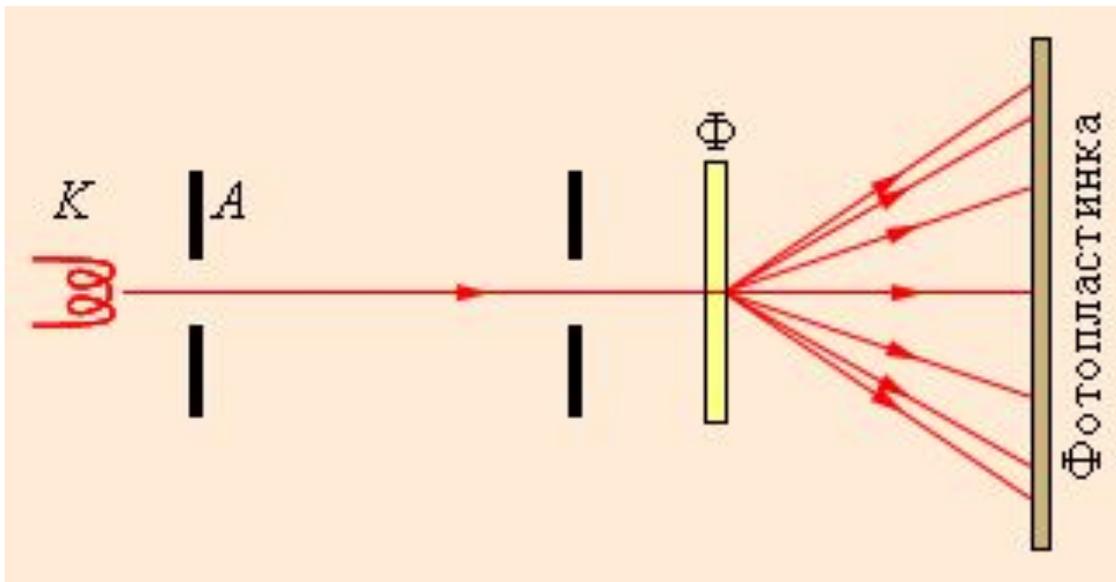
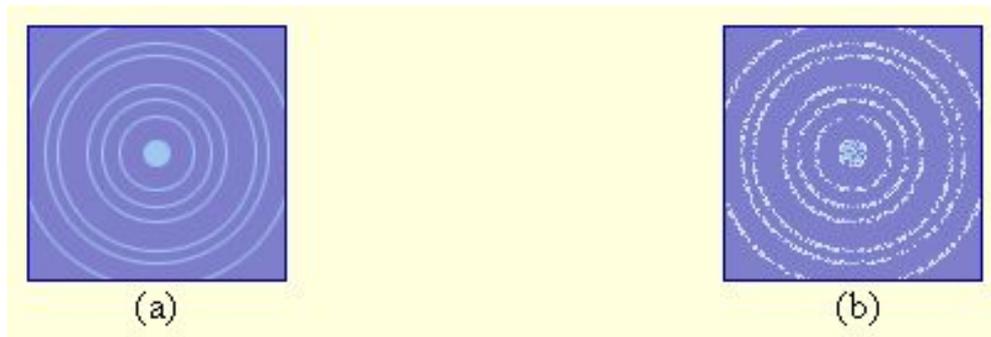


Схема опытов

**К – раскалённый катод, испускает электроны,
 А – анод, под высоким напряжением, ускоряет электроны,
 Φ – тонкая фольга из золота (кристаллическое вещество),
 представляет собой как бы дифракционную решетку.**



Картина дифракции электронов при долгой (а) и короткой (б) экспозиции

Что означают дифракционные максимумы и минимумы, возникшие на фотопластинке для электронов, проходящих сквозь тонкую фольгу ?

С корпускулярной точки зрения дифракционные максимумы - это области, в которые попало наибольшее число электронов.

С позиций волновой теории дифракционные максимумы – это области, в которых интенсивность волны наибольшая.

Однако, интенсивность волны де Бройля оказывается больше там, куда попадает большее число частиц.

С другой стороны, интенсивность волны пропорциональна квадрату её амплитуды. Поэтому можно сделать вывод:

« Квадрат амплитуды волны де Бройля в данной точке пространства пропорционален вероятности обнаружения частицы в этой точке пространства».

В этом и заключается статистическое, то есть вероятностное толкование волн де Бройля. Поэтому их часто называют **волнами вероятности**.

Волны де Бройля - это не материальные волны, наподобие звуковых волн или световых !

Обнаружение волновых свойств частиц привело к созданию квантовой механики.

Квантовая механика - раздел современной теоретической физики, изучающий движение микрочастиц.

Объектами её изучения являются атомы, молекулы, атомные ядра, элементарные частицы, кристаллы.

Она возникла и в основном сформировалась в 20-ых годах прошлого века.

Некоторые положения квантовой механики

В квантовой механике все частицы являются носителями одновременно и корпускулярных, и волновых свойств.

В квантовой механике установлено, что энергия частиц и некоторые другие их характеристики могут принимать дискретные (не любые) значения.

Законы квантовой механики позволяют найти лишь вероятность нахождения частицы в определённой области пространства, а также вероятность того, что частица обладает определёнными значениями энергии, импульса или других физических величин.

В квантовой механике важное значение имеет соотношение (принцип) неопределённостей Гейзенберга. В математическом виде оно имеет вид неравенств и записано ниже.

Вопрос 2. Соотношение неопределённостей. В. Гейзенберг, 1927 г.

- Микрочастицы из-за наличия волновых свойств существенно отличаются от классических частиц.
- Нельзя говорить о движении микрочастицы по определённой траектории и об одновременных точных значениях координаты и импульса микрочастицы.
- В. Гейзенберг пришёл к выводу, что объект микромира невозможно одновременно с наперёд заданной точностью характеризовать и координатой и импульсом.

«Микрочастица не может иметь одновременно и определённую координату (x, y, z) и определённую соответствующую проекцию импульса (p_x, p_y, p_z), причём неопределённости этих величин удовлетворяют условиям (неравенствам)»

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$$

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar$$

Произведение неопределённостей координаты и соответствующей ей проекции импульса не может быть меньше постоянной Планка

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Смысл соотношений состоит в том, что если одновременно измеряются координата и импульс частицы, то ошибки измерения будут удовлетворять этому неравенству. И это не связано с несовершенством приборов, а отражает наличие у микрочастиц и корпускулярных и волновых свойств.

Вопрос 3. Волновая функция. Уравнение Шрёдингера

В 1926 г. Макс Борн предположил, что по волновому закону меняется не сама вероятность местонахождения частицы, а величина, названная амплитудой вероятности или волновая функция (Ψ – функция, пси - функция).

Именно она является основным носителем информации о корпускулярных и волновых свойствах микрочастиц и характеризует состояние микрочастиц. Вероятность местонахождения микрочастицы прямо пропорциональна квадрату модуля волновой функции

Вероятность нахождения некоторой частицы dW в элементе объёма пространства dV равна:

$$dW = |\Psi|^2 \cdot dV$$

Отсюда следует смысл этой функции.

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

Квадрат модуля Ψ – функции имеет смысл плотности вероятности, то есть определяет вероятность нахождения частицы в единичном объёме в окрестности точки пространства с координатами x, y, z .

Свойства волновой функции

Волновая функция ψ , характеризующая вероятность обнаружения действия микрочастицы в элементе объёма, должна быть конечной (вероятность не может быть больше единицы), однозначной и непрерывной (не может изменяться скачком).

Она удовлетворяет принципу суперпозиции и условию нормировки.

Согласно условию нормировки вероятность нахождения некоторой частицы в бесконечном пространстве есть достоверное событие, для которого выполняется следующее соотношение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 \cdot dV = 1$$

где данный интеграл вычисляется по всему бесконечному пространству.

Математический вид волновой функции движущейся микрочастицы получается путём решения **уравнения движения (волнового уравнения)** микрочастицы, которое установил Эрвин Шрёдингер в 1926 г.

Уравнение Шрёдингера - основное уравнение в квантовой механике, описывающее движение микрочастиц в различных силовых полях.

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

- m - масса частицы
 Δ - оператор Лапласа
 i - мнимая единица
 $U(x, y, z, t)$ - потенциальная функция частицы в силовом поле, в котором она движется
 $\Psi(x, y, z, t)$ - волновая функция частицы

Данное уравнение представляет собой общее уравнение Шрёдингера или уравнение Шрёдингера, зависящее от времени. Как и все основные уравнения физики, уравнение Шрёдингера не выводится !

Для многих физических явлений, происходящих в микромире это уравнение можно упростить, исключив зависимость волновой функции ψ (пси-функции) от времени.

Это возможно, когда частица движется в стационарном силовом поле и величина $U(x, y, z)$ является её потенциальной энергией.

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

$$\text{где } \Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}, \quad \text{а } \psi = \psi(x, y, z)$$

Это уравнение Шрёдингера для стационарных состояний, то есть для состояний с фиксированными значениями энергии.

Вопрос 4. Применение уравнения Шрёдингера

1. Движение свободной частицы.

Свободная частица – частица, движущаяся в отсутствие внешних силовых полей. Пусть частица массой m свободно движется со скоростью v вдоль оси X . В этом случае уравнение Шрёдингера имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \cdot \psi = 0 \quad \text{уравнение Шрёдингера}$$

Решением этого уравнения является функция, которая есть уравнение плоской монохроматической волны де Бройля с постоянной амплитудой A .

$$\psi = A \cdot \cos(\omega t - k x) \quad \text{или} \quad \psi = A \cdot \cos\left(\frac{E}{\hbar} t - \frac{p}{\hbar} x\right)$$

где E , p – кинетическая энергия и импульс частицы

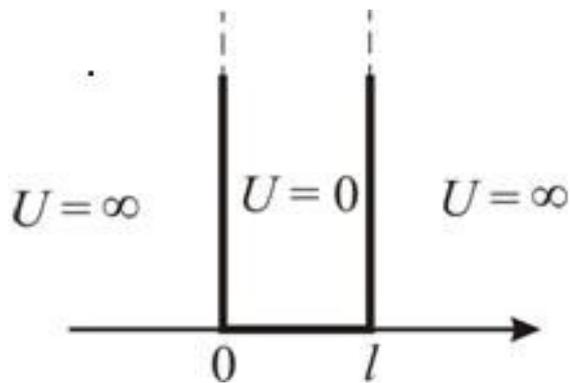
Отсюда следует , что:

- Свободная квантовая частица описывается плоской монохроматической волной де Бройля
- Плотность вероятности обнаружения частицы в каком-либо месте пространства не зависит от времени. Все положения свободной частицы равновероятны.
- Энергия и скорость свободной частицы могут принимать любые значения. Энергетический спектр непрерывный.

2. Частица в одномерной прямоугольной «потенциальной яме» с бесконечно высокими стенками

Частица массой m движется вдоль оси OX ограниченно (рисунок). Она не может выйти за пределы области $(0, l)$. На границах этой области потенциальная энергия частицы U становится бесконечной. Значения U в разных областях оси OX показаны выражением справа.

Здесь l - ширина ямы, а энергия отсчитывается от дна ямы.



$$U(x) = \left\{ \begin{array}{l} \infty, \quad x < 0 \\ 0, \quad 0 \leq x \leq l \\ \infty, \quad x > l \end{array} \right\}$$

Уравнение Шрёдингера для стационарных состояний в случае данной одномерной задачи имеет вид (1). В пределах «ямы» ($0 \leq x \leq l$) оно сводится к виду (2), поскольку потенциальная энергия внутри ямы $U = 0$.

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

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + k^2\psi = 0 \quad (2)$$

$$\text{где} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3)$$

Общее решение этого дифференциального уравнения имеет вид:

$$\psi(x) = A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx)$$

Так как на границах "ямы" волновая функция равна нулю (граничные условия) $\psi(0) = \psi(l) = 0$, то следует, что $B = 0$, а коэффициент k принимает только дискретные значения

$$k = \frac{\pi}{l} \cdot n \quad (\text{где } n = 1, 2, 3, \dots)$$

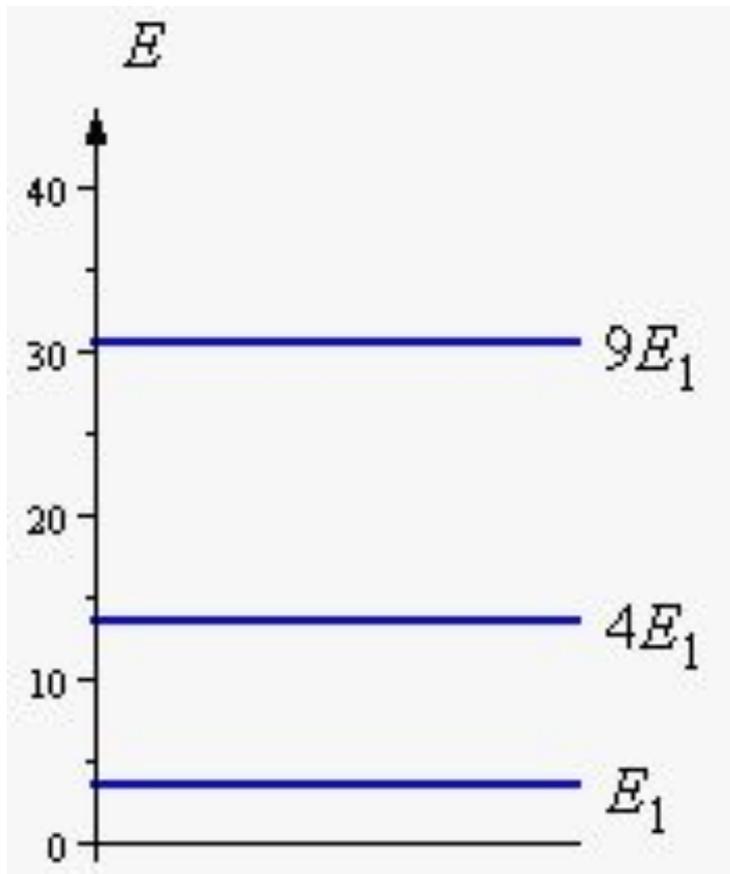
При подстановке этих значений K в формулу (3), видно, что энергия микрочастицы E принимает лишь определённые дискретные значения, то есть квантуется в соответствии со значениями числа n .

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} \cdot n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4)$$

E_n – уровни энергии, энергетические уровни

n – главное квантовое число

Схема энергетических уровней микрочастицы в потенциальной яме для $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$.



Подставляя значения K , получим собственные волновые функции микрочастицы, то есть волновые функции, соответствующие данному состоянию с главным квантовым числом n .

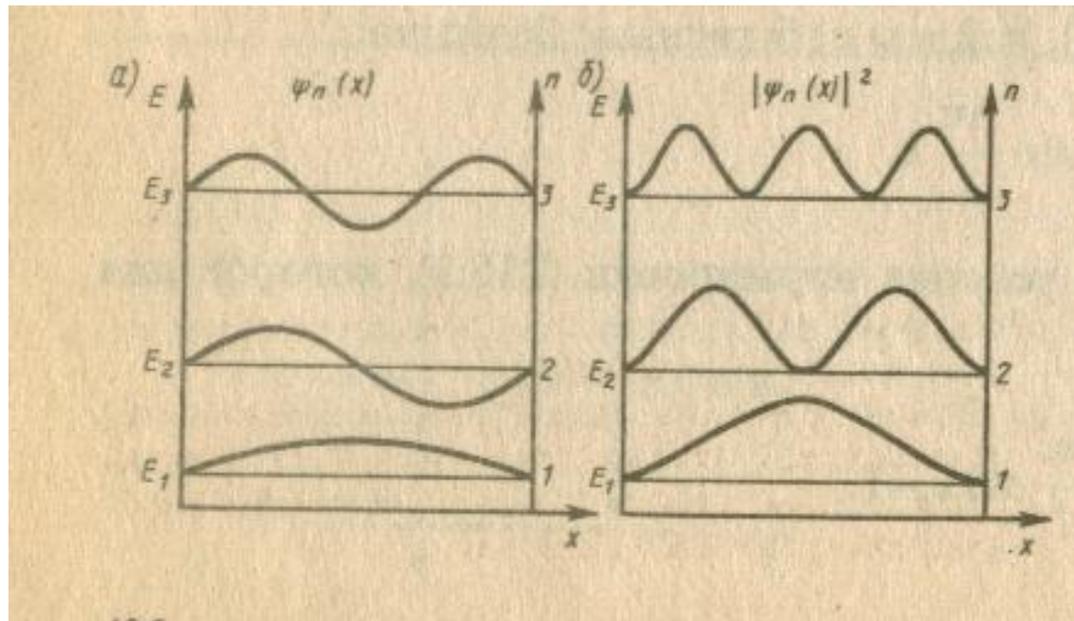
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot n}{l} \cdot x\right) \quad (5)$$

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

На рисунке ниже показаны графики волновых функции (слева) и плотности вероятности местонахождения (справа) частицы в пределах потенциальной ямы для стационарных состояний с $n = 1, 2, 3$. Для их построения использованы формулы (4) и (5).

а) ----- графики собственных волновых функций, соответствующих уровням энергии при $n = 1, 2, 3$.

б) ---- плотность вероятности обнаружения частицы на различных расстояниях от «стенок» ямы для тех же значений n .



Из рисунка (правая часть) следует, что, например, в квантовом состоянии с $n = 2$ частица не может находиться в центре ямы, в то время как одинаково может пребывать в ее левой и правой частях.

Энергетический интервал между двумя соседними уровнями

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} \cdot (2n + 1) \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{ml^2} \cdot n^2$$

- Видно, что если размеры ямы соизмеримы с атомными ($l \approx 10^{-10}$ м), то для электрона $\Delta E_n \approx 10^2 \cdot n$ (эВ). Его энергетические уровни дискретные. Частица (в том числе и электрон), находясь в потенциальной яме не может осуществлять любые движения и иметь любые энергии. Кроме того, частица не может находиться в покое с энергией $E = 0$.
- Если размеры ямы больше $l = 0,1$ м, то для электрона $\Delta E_n \approx 10^{-16} \cdot n$ (эВ). Энергии разных состояний (с разными n) расположены столь близко, что энергетический спектр можно считать непрерывным. Частица может совершать любые движения согласно законам классической механики.

Квантово – механическое рассмотрение этой задачи («частица в потенциальной яме») приводит следующим к выводам :

1. Частица может находиться не в любом месте «ямы». Вероятность её обнаружить определяется $|\psi|^2$.
2. При движении частицы её энергия имеет дискретные, квантованные значения (формула 4).
3. Частица не может иметь, энергию меньшую, чем минимальная энергия, равную $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / 2 m l^2$
4. При больших значениях n дискретность движения частицы в «яме» сглаживается и его можно описывать с помощью законов классической физики.

5. Атом водорода в квантовой механике

Квантовая модель атома водорода отличается от ядерной модели. В модели Бора электрон движется по определённым стационарным орбитам.

В действительности электрон в атоме не имеет точно определённой координаты и скорости и поэтому нельзя говорить о траектории его движения. Можно только определить и нарисовать границы области его преимущественного движения (так называемые орбитали).

Решение задачи о энергетических состояниях (уровнях) для атома водорода (а также для водородоподобных систем, например иона гелия He^+) сводится к задаче о движении электрона в кулоновском поле ядра.

Уравнение Шрёдингера для движения электрона в кулоновском поле ядра атома водорода или водородоподобных атомов имеет вид формулы (6), которая учитывает энергию взаимодействия электрона.

Потенциальная энергия взаимодействия $U(r)$ электрона с ядром, имеющим заряд $Z e$ (для атома водорода $Z = 1$) определяется (5).

$$U(r) = - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \quad (5)$$

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (6)$$

m – масса электрона

E – полная энергия электрона в атоме

r – расстояние между электроном и ядром

Энергия. Дифференциальные уравнения вида (6) , удовлетворяющие требованиям однозначности, конечности и непрерывности волновой функции ψ , имеют решения **только для дискретного набора отрицательных энергий, которые определяются формулой (7)**

Для атома водорода она имеет вид

$$E_n = -\frac{me^4}{8h^2 \varepsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7)$$

n – главное квантовое число

Самый нижний уровень E_1 – основной,

все остальные уровни $E_n > E_1$ ($n = 2, 3, \dots$) – возбуждённые,

движение электрона с $E < 0$ является связанным,

движение электрона с $E > 0$ является свободным и

соответствует ионизованному атому.

В результате решения уравнения (6) получается волновая функция ψ , которая зависит не только от координаты r , но и от 4 - х параметров, называемых квантовыми числами. Они имеют названия: главное, орбитальное или азимутальное, магнитное и магнитное спиновое.

n - главное квантовое число. Определяет величину энергии электрона в атоме. $n = 1, 2, 3, \dots$

l - орбитальное квантовое число. Определяет величину момента импульса электрона в атоме при его орбитальном движении. Принимает значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots (n - 1)$.

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

m_l - магнитное квантовое число определяет проекцию момента импульса орбитального движения электрона L_z на заданное направление в пространстве (например, на направление внешнего магнитного или электрического поля)

$$L_{lz} = \hbar \cdot m_l$$

$$\text{где } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

Кроме того, электрон обладает собственным (или внутренним) механическим моментом импульса, несвязанным с движением электрона в пространстве. Его называют **спин** и он имеется у целого ряда элементарных частиц (протон, нейтрон и др.) и обозначается L_s

Особенностью спина электрона является его квантование. Во внешнем магнитном поле спин электрона (и других частиц) может иметь только две ориентации по полю и против него. Проекции спина на направление индукции B внешнего магнитного поля выражают с помощью магнитного спинового числа m_s .

$$L_{sz} = \hbar m_s$$

$$\text{где } m_s = \pm \frac{1}{2} \quad - \quad \text{магнитное спиновое число}$$

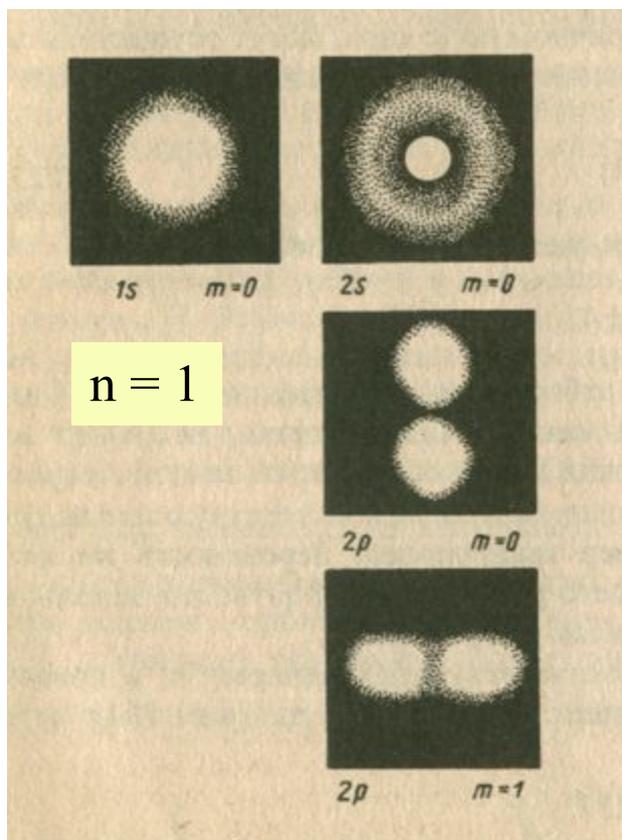
m_s - магнитное спиновое квантовое число. Определяет проекцию вектора собственного момента импульса (спина L_s) на направление внешнего магнитного поля (например, ось Z).

Таким образом, стационарное квантовое состояние электрона в атоме или в молекуле характеризуется полным набором четырёх квантовых чисел: главного n , орбитального l , магнитного m_l и магнитного спинового m_s .

Вероятность обнаружения электрона в различных частях атома различна. Электрон при своём движении как бы «размазан» по всему объёму, образуя электронное облако, плотность (густота) которого характеризует вероятность нахождения электрона в различных точках пространства. Квантовые числа n и l характеризуют размер и форму электронного облака, а квантовое число m_l - ориентацию электронного облака в пространстве.

На рисунке показаны примеры распределение электронной плотности (формы электронного облака) для состояний атома водорода при $n = 1$ и $n = 2$, а также для $n = 3$.

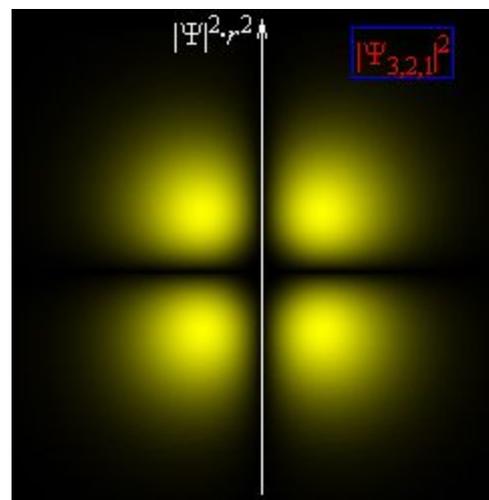
Электронные облака для разных состояний атома водорода



$n = 1$

$n = 2$

Яркие места – вероятность нахождения электрона велика, **тёмные места** – вероятность ноль или мала. Электронное облако для состояния с $n = 1$ – сфера. Форма орбиталей (облака) других (возбуждённых) состояний более сложная, что видно на рисунке.



$n = 3$

О энергии. Хотя энергия электрона в атоме водорода зависит только от главного квантового числа n , но каждому собственному (стационарному) значению энергии E_n , (кроме E_1) соответствует несколько собственных волновых функций , отличающихся значениями квантовых чисел l и m_l . То есть, атом водорода может иметь одно и то же значение энергии, находясь в несколько различных состояниях.

Общее количество различных состояний электрона, соответствующих данному главному квантовому числу n , но имеющих различные l и m_l

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

С учётом значений орбитального квантового числа l и магнитного квантового числа m_l энергетическая диаграмма атома водорода приобретает вид, показанный на следующем рисунке.

Энергетическая диаграмма (энергетические уровни) атома водорода в квантовой механике



Каждому стационарному состоянию (энергетическому уровню с определённым n) соответствует ещё несколько состояний с такой же энергией, но различными значениями l .

Их количество определяется значением главного квантового числа n .

Отрезки, соединяющие энергетические уровни, показывают электронные переходы, при которых излучаются фотоны, образующие спектральные серию Лаймана (ультрафиолетовый свет) и серию Бальмера (видимый свет).

Кроме того, в квантовой механике теоретически доказано и экспериментально подтверждено, что не все электронные переходы возможны. Существуют правила отбора, ограничивающие число возможных переходов электронов в атоме, связанных с испусканием и поглощением света

1. Правило отбора орбитального квантового числа l

« Электрон в атоме может переходить только между состояниями, при которых квантовое число l изменяется на единицу »

$$\Delta l = \pm 1$$

2. Правило отбора для магнитного квантового числа

« Электрон в атоме может переходить между состояниями, при которых изменение магнитного квантового числа $\Delta m_l = 0, \pm 1$ »

Квантовая механика объяснила:

- **строение всех атомов**
- **Периодическую систему химических элементов**
- **природу химических связей атомов**
- **оптические спектры атомов и молекул**
- **свойства вещества: ферромагнетизм, сверхтекучесть, сверхпроводимость.**

Является мощным инструментом современной физики !