

## Корпускулярно-волновой дуализм свойств вещества.

Основные уравнения, связывающие корпускулярные свойства электромагнитного излучения (энергия и импульс фотона) с волновыми свойствами (частота или длина волны):

$$\varepsilon_{\phi} = h\nu \qquad p_{\phi} = \frac{h}{\lambda}$$

Свет, обладая *одновременно* корпускулярными и волновыми свойствами, обнаруживает определенные закономерности в их проявлении.

Волновые свойства света проявляются в закономерностях его распространения, интерференции, дифракции, поляризации, а корпускулярные — в процессах взаимодействия света с веществом.

Чем больше длина волны, тем меньше энергия и импульс фотона и тем труднее обнаруживаются квантовые свойства света. Чем меньше длина волны, тем больше энергия и импульс фотона и тем труднее обнаруживаются волновые свойства света

Французский ученый Луи де Бройль (1892—1987), выдвинул в 1923 г. гипотезу об *универсальности корпускулярно-волнового дуализма*: не только фотоны, но любые другие частицы наряду с корпускулярными обладают также волновыми свойствами.

Согласно де Бройлю, с *каждым микрообъектом* связываются, с одной стороны, *корпускулярные* характеристики — энергия  $E$  и импульс  $p$ , а с другой — *волновые характеристики* — частота  $\nu$  и длина волны  $\lambda$ . Количественные соотношения, связывающие корпускулярные и волновые свойства частиц, такие же, как для фотонов:

$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

Любой частице, обладающей импульсом, сопоставляют волновой процесс с длиной волны, определяемой **по формуле де Бройля**:

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

## Экспериментальное подтверждение гипотезы де Бройля

Американские физики К. Дэвиссон (1881—1958) и Л. Джермер (1896—1971) обнаружили (1927 г.) что пучок электронов, рассеивающийся от естественной дифракционной решетки — кристалла никеля, — дает отчетливую дифракционную картину.

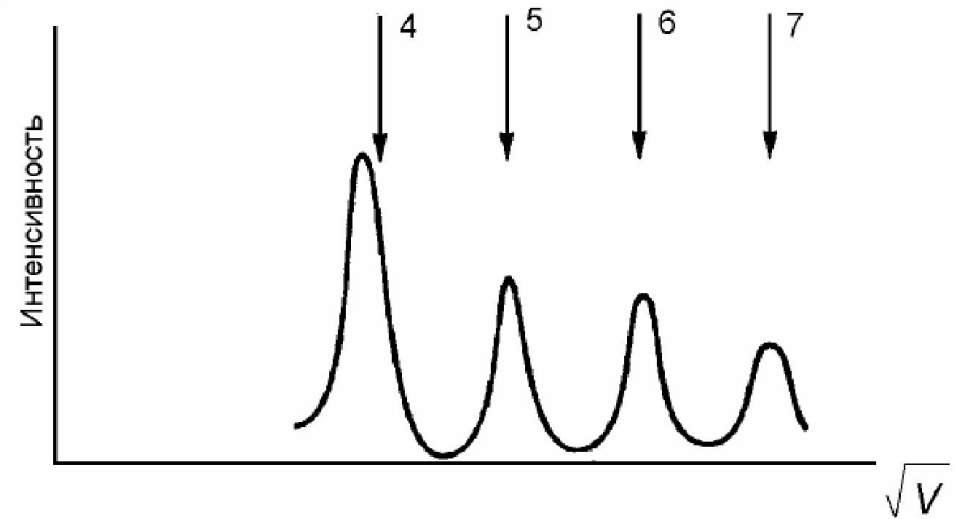
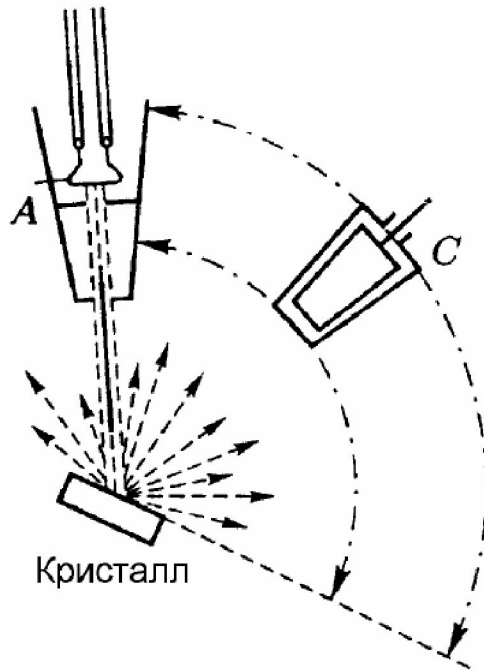
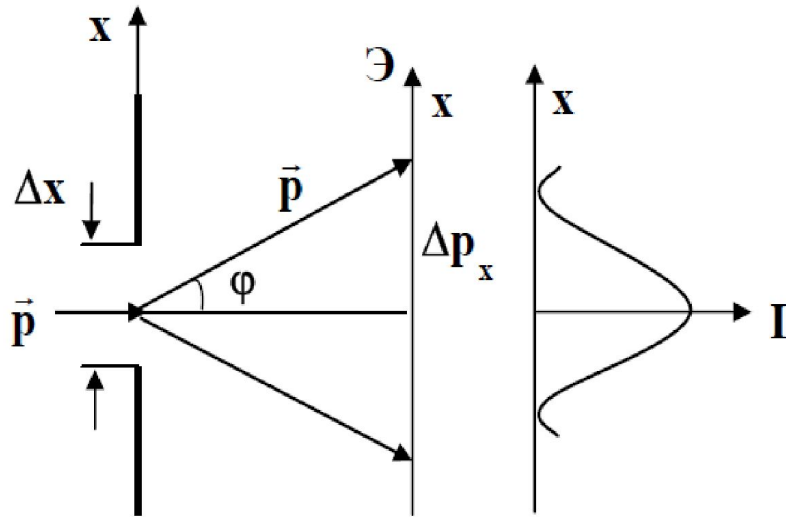


Схема опытов Дэвиссона – Джермера (А-электронная пушка, С – детектор).

Зависимость интенсивности рассеянного пучка электронов от его энергии (угол рассеяния полагается неизменным).

## Соотношение неопределенностей Гейзенберга



Пусть наблюдается дифракция электронов на щели шириной  $\Delta x$ . В момент прохождения электронов через щель, их положение в направлении оси  $x$  определяется с точностью до ширины щели  $\Delta x$ . Вследствие дифракции, электроны отклоняются от первоначального направления, и большая их часть будет двигаться в пределах угла  $2\phi$ , соответствующих положениям первых дифракционных минимумов. Следовательно, появляется неопределенность в значении составляющей импульса вдоль оси  $x$ :

$$\Delta p_x = p \sin \phi = \frac{h}{\lambda} \sin \phi$$

Первый дифракционный минимум определяется из условия:

$$\Delta x \sin \varphi = \lambda$$

$\lambda$  – длина волны де Бройля.

Исключая  $\sin \varphi$ , получим:  $\Delta x \Delta p_x = h$

Учитывая, что часть электронов попадает за пределы центрального максимума, получим *соотношение неопределенностей*, которое было сформулировано В. Гейзенбергом (1927 г.):

$$\Delta x \Delta p_x \geq h$$

*Соотношение неопределенностей является квантовым ограничением применимости классической механики к микрообъектам.*

В квантовой теории рассматривается также соотношение неопределенностей для энергии  $E$  и времени  $t$ . Неопределенности этих величины удовлетворяют условию

$$\Delta E \Delta t \geq h$$

Соотношение неопределенностей *энергия – время* устанавливает принципиальные ограничения на точность экспериментальной проверки закона сохранения энергии. Если в системе на некоторое время появится дополнительная энергия, но так, что выполнено соотношение неопределенностей, то говорить о нарушении закона сохранения энергии нельзя, так как такое нарушение не может быть обнаружено ни в каких экспериментах в принципе.

## Волновая функция и ее свойства

Интенсивность волн де Бройля в данной точке пространства связана с числом частиц, попавших в эту точку, о чем свидетельствуют опыты по дифракции микрочастиц. Поэтому волновые свойства микрочастиц требуют статистического (вероятностного) подхода к их описанию.

Для описания поведения квантовых систем вводится **волновая функция** (другое название — *пси-функция*)  $\Psi(x, y, z, t)$

Она определяется таким образом, чтобы вероятность  $dw$  того, что частица находится в элементе объема  $dV$ , была равна:

$$dw = |\Psi|^2 dV$$

Физический смысл имеет не сама функция  $\Psi$ , а квадрат ее модуля

$|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$  которым задается интенсивность волн де Бройля

$\Psi^*$  - функция, комплексно сопряженная с  $\Psi$

Величина  $|\Psi|^2$  имеет смысл **плотности вероятности**  $\rho_w$

$$\rho_w = \frac{dw}{dV} = |\Psi|^2$$

Сама волновая функция  $\Psi$  имеет смысл **амплитуды вероятности**.

**Условие нормировки вероятностей** получается из того, что вероятность существования частицы, где-либо в пространстве равна единице (интеграл вычисляется по всему бесконечному пространству):

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

Волновая функция, характеризующая вероятность обнаружения микрочастицы в элементе объема должна быть

- 1) **конечной** (вероятность не может быть больше единицы),
- 2) **однозначной** (вероятность не может быть неоднозначной величиной),
- 3) **непрерывной** (вероятность не может изменяться скачком).



Волновая функция позволяет вычислить средние значения физических величин, характеризующих данный микробиъект. Например, среднее расстояние  $\langle r \rangle$  имеет вид:

$$\langle r \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r |\Psi|^2 dV$$

Волновая функция удовлетворяет **принципу суперпозиции**: если система может находиться в различных состояниях, описываемых волновыми функциями  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$

то она также может находиться в состоянии, описываемом линейной комбинацией этих функций

$$\Psi = \sum_n C_n \Psi_n$$

где  $C_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) — произвольные числа.

Сложение *волновых функций* (амплитуд вероятностей), а не вероятностей (определяемых квадратами модулей волновых функций) принципиально отличает квантовую теорию от классической статистической теории, в которой для независимых событий справедлива *теорема сложения вероятностей*.

## Общее уравнение Шредингера

Основное уравнение нерелятивистской квантовой механики имеет вид

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

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad m - \text{масса частицы}; \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \text{оператор Лапласа};$$

$U(x, y, z, t)$  потенциальная функция частицы в силовом поле, в котором она движется;

$i = \sqrt{-1}$  - мнимая единица;  $\Psi$  — искомая волновая функция частицы

Уравнение дополняется условиями, накладываемыми на волновую функцию:

1) волновая функция должна быть конечной, однозначной и непрерывной;

2) производные  $\frac{\partial \Psi}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial \Psi}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial \Psi}{\partial z}$ ,  $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$  должны быть непрерывны;

3) функция  $|\Psi|^2$  должна быть интегрируема.

## Уравнение Шредингера для стационарных состояний

Важным частным случаем общего уравнения Шредингера, является *уравнение Шредингера для стационарных состояний*, в котором исключена зависимость  $\Psi$  от времени и, поэтому, **значения энергии** этих состояний являются **фиксированными** (не изменяются со временем).

В этом случае силовое поле, в котором движется частица, стационарно, т.е. функция  $U(x, y, z, t)$  не зависит явно от времени и имеет *смысл потенциальной энергии*. Решение уравнения может быть представлено в виде произведения двух функций — функции *только координат* и функции *только времени*:

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right)$$

где  $E$  - полная энергия частицы.

Подставим эту функцию в уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \Delta \Psi + U \Psi \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) = i \hbar \left(-i \frac{E}{\hbar}\right) \Psi \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right)$$

После упрощений получим *уравнение Шредингера* для стационарных состояний:

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

Физический смысл имеют только **регулярные** волновые функции — *конечные, однозначные и непрерывные вместе со своими первыми производными*. Эти условия выполняются только при определенном наборе энергий  $E$ . Эти **значения энергии** называются **собственными**. Решения, которые соответствуют собственным значениям энергии, называются **собственными функциями**. Собственные значения  $E$  могут образовывать как непрерывный, так и дискретный ряд. В первом случае говорят о **непрерывном** (или **сплошном**) **спектре**, во втором — о **дискретном спектре**.

## Движение свободной частицы

Пусть свободная частица движется вдоль оси  $x$ . Для такой частицы  $U(x)=0$ . Уравнение Шредингера в этом случае примет вид:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi = 0$$

Решением этого уравнения является функция:

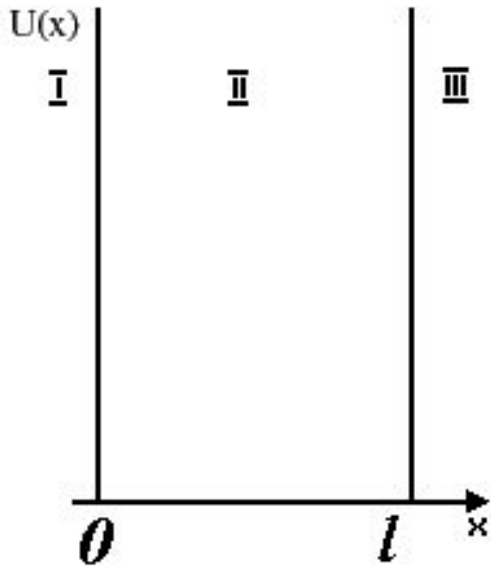
$$\Psi(x, t) = A \exp(-i\omega t + ikx) = A \exp\left(-\frac{i(Et - p_x x)}{\hbar}\right)$$

где  $A = \text{const}$   $\omega = \frac{E}{\hbar}$   $k = \frac{p_x}{\hbar}$  - волновое число может принимать любые положительные значения

$E = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  - энергетический спектр свободной частицы непрерывный.

Таким образом, свободная квантовая частица описывается плоской монохроматической волной де Бройля. Этому соответствует не зависящая от времени плотность вероятности обнаружения частицы в данной точке пространства  $|\Psi|^2 = \Psi\Psi^* = |A|^2$ , т.е. все положения свободной частицы в пространстве являются равновероятными.

## Частица в одномерной прямоугольной "потенциальной яме" с бесконечно высокими "стенками"



Рассмотрим частицу в одномерной "потенциальной яме" (упрощенная модель движения коллективизированных электронов внутри металла). Потенциальная энергия в этом случае имеет вид:

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0 \\ 0, & 0 \leq x \leq l \\ \infty, & x > l \end{cases} \quad \text{где } l - \text{ ширина «ямы», а энергия отсчитывается от ее дна.}$$

Уравнение Шредингера для стационарных состояний в пределах ямы имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + k^2 \Psi = 0 \quad \text{где} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

За пределы «ямы» частица не проникает, поэтому волновая функция вне ямы равна нулю, следовательно, на границах «ямы» в силу непрерывности волновая функция также должна обращаться в ноль:

$$\Psi(0) = \Psi(l) = 0$$

Этим граничным условиям удовлетворяет решение уравнения Шредингера

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

при  $B = 0$  и  $k = \frac{n\pi}{l}$

Поскольку  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$  то  $E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (n = 1, 2, 3, \dots)$

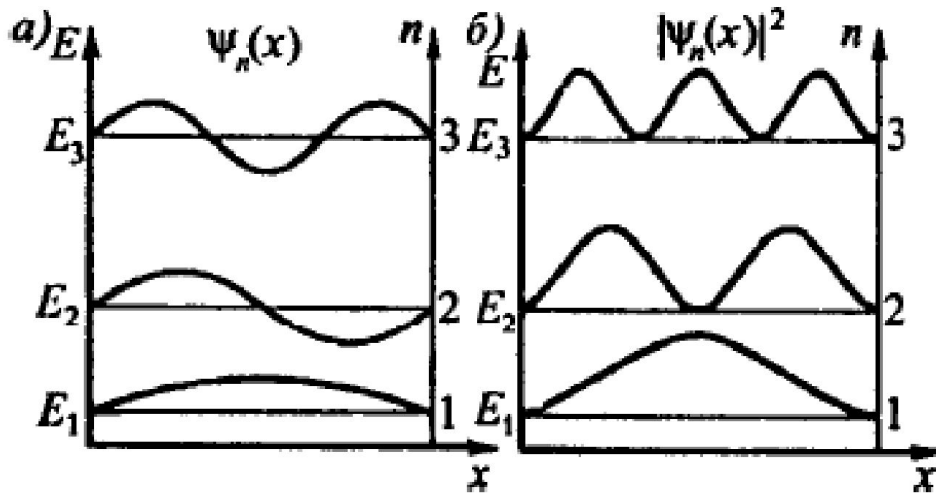
Таким образом, энергия частицы в бесконечно высокой потенциальной "яме" принимает лишь определенные дискретные значения, т.е. **квантуется**.

Квантованные значения энергии  $E_n$  называются **уровнями энергии**, а число  $n$ , определяющее энергетические уровни частицы называется **главным квантовым числом**.

**Собственные волновые функции**  $\Psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi}{l} x$

с учетом условия нормировки  $\int_0^l \Psi_n^2(x) dx = A^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi}{l} x dx = 1$

будут иметь вид:  $\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x (n = 1, 2, \dots)$



На рисунке изображены графики собственных функций (а) и плотность вероятности (б) обнаружения частицы на разных расстояниях от "стенок" ямы, определяемая выражением

$$|\Psi_n(x)|^2 = \Psi_n(x)\Psi_n^*(x)$$

Состояние с минимальной энергией ( $n = 1$ ) называют *основным*, остальные – возбужденными. Энергия основного состояния *не равна* нулю – это общий результат квантовой механики, справедливый для всех ее задач.

Оценим разность энергий между ближайшими энергетическими уровнями:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n+1)^2 - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (2n+1) \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{mL^2}$$

Чем меньше масса частицы и ширина области движения, тем больше  $\Delta E$ . Для электрона (масса порядка  $10^{-30}$  кг) в атоме (размер порядка  $10^{-10}$  м) получим  $\Delta E \sim 10$  эВ, а для молекулы (масса  $\sim 10^{-27}$  кг) в сосуде (размер порядка  $10^{-1}$  м) –  $\Delta E \sim 10^{-20}$  эВ. В последнем случае (ширина ямы макроскопических масштабов) энергию молекулы можно считать непрерывно изменяющейся величиной.



При больших значениях квантового числа  $n$  дискретность состояний перестает проявляться и наблюдается переход к непрерывному изменению энергии.

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{2n+1}{n^2} \sim \frac{1}{n} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad n \rightarrow \infty$$

Этот результат является частным случаем **принципа соответствия Бора** (1923), согласно которому законы квантовой механики должны при больших значениях квантовых чисел переходить в законы классической физики.