

ЛЕКЦИЯ 5

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОН, ОГРАНИЧЕННЫЙ ВНЕШНИМИ УСЛОВИЯМИ

§ 5.1. Электрон внутри атома в квантовом случае

Попробуем разобраться, как следует представлять электрон внутри атома в квантовом случае [3].

Итак, прямые опыты по дифракции подтвердили, что электрон не является материальной точкой, а представляет собой сложный материальный объект, обладающий волновыми свойствами. Каковы же размеры электрона и какую область пространства он заполняет – как говорят, какова же «локализация» (от лат. locus – место) электрона? В отличие от фотона, электрон обладает электрическим зарядом. От положения и распределения этого заряда в пространстве зависит взаимодействие электрона с другими частицами, например, с атомным ядром, – обстоятельство, по существу, определяющее все свойства атомов.

Возвращаясь к материалу предыдущей лекции (4.7, 4.8), напомним математическую формулировку принципа причинности в классической механике.

Используя очевидные дифференциальные соотношения:

$$v_x = \frac{dx}{dt}; \quad \omega_x = \frac{dv_x}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2},$$

запишем второй закон динамики

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F_x \quad (5.1)$$

в виде двух уравнений:

$$\frac{dp_x}{dt} = F_x \quad \text{и} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{1}{m} p_x. \quad (5.2)$$

Эти уравнения представляют собой математическую формулировку принципа причинности в классической механике: если известны силы F_x , действующие на материальную точку, то из (5.2) можно определить приращения ее координаты (dx) и импульса (dp_x) в последовательные промежутки времени (dt) и тем самым рассчитать все ее движение.

Таким образом, для точечного объекта характерны следующие свойства:

1. Материальная точка обладает одновременно определенными значениями координаты x и импульса p_x .

2. Совокупность последовательных положений движущейся точки образует определенную линию в пространстве – траекторию движения.

3. Принцип причинности (5.2) позволяет определить положение и импульс движущейся точки на ее траектории в любой последовательный момент времени.

Принципиально иначе обстоит дело с локализацией волновых объектов. Волна представляет собой протяженный объект, заполняющий определенную область пространства, а не сосредоточенный в одной точке с координатой x .

Для того чтобы частица могла быть представлена как корпускула, недостаточно того, чтобы область локализаций описывающего ее волнового па-

кета была относительно мала. Необходимо, чтобы частица двигалась в соответствии с классическими законами для материальных точек. Для этого нужно, чтобы не только понятия координат и импульсов имели смысл, но чтобы можно было говорить столь же определенно о значении силы, действующей на частицу. Это можно сделать, если градиент потенциальной энергии частицы во внешнем поле – достаточно медленно меняющаяся функция своих аргументов, координат.

В случае же движения электрона в атоме напряженность электрического поля атомного ядра сильно меняется на расстояниях порядка длины волны де Бройля λ электрона в атоме. В этом случае λ , Δx , диаметр атома – величины одного и того же порядка. Вследствие этого невозможно считать электрон локализованным в «точке» – малой области внутри атома. Область локализации электронов в атоме составляет весь объем атома. Именно это обстоятельство и делает неприменимыми законы классической механики и электродинамики к движению электронов в атоме. Все затруднения планетарной модели атома связаны с тем, что электрон представлялся как точечный заряд, движущийся по вполне определенной круговой или эллиптической орбите, как планеты вокруг Солнца. Основное условие применимости к электрону классических законов и представлений о траектории в атоме не соблюдено. Поэтому причину наличия в атоме определенных «разрешенных» энергетических уровней следует искать в волновых свойствах и закономерностях движения реальных, не «точечных» электронов. Именно в этих закономерностях и следует искать объяснение постулатов Бора.

Каковы же эти закономерности? Для классических объектов мы их формулировали в виде принципа причинности (5.2), позволяющего находить изменения координаты и импульса частицы с течением времени. Аналогичный принцип причинности в квантовой механике должен быть сформулирован для волновой функции ψ и позволять рассчитывать изменение этой функции со временем в любой точке, т. е. величину $\frac{d\psi}{dt}$. К формулировке этого волнового уравнения и определению динамических переменных мы вернемся в следующем параграфе. Здесь же остановимся еще на физическом смысле ψ -функции и ее связи с локализацией электрона, основанной на соотношении неопределенностей (4.14).

Значения величин, характеризующих состояние частицы, динамических переменных, т. е. координат, импульсов, энергии и т. д., должны находиться с помощью этой волновой функции. Это следует хотя бы из того, что ряд динамических переменных может не иметь определенных значений и задачу о движении частицы невозможно сформулировать в виде дифференциальных уравнений, связывающих эти величины. Следовательно, задача состоит, во-первых, в том, чтобы рассчитать изменение функции ψ в любой точке пространства с изменением времени и тем самым определить ее для любых значений x , y , z и t . Следующий шаг состоит в определении значений динамических переменных, если известна волновая функция ψ .

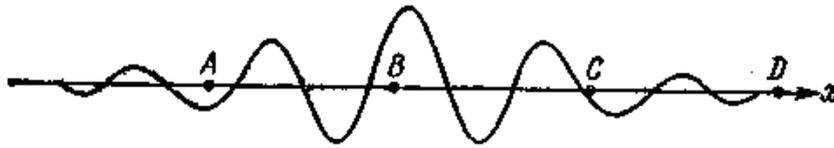


Рис. 57. Волновой пакет

Пусть, например, волновой пакет, изображенный на **рис. 57**, описывает движущийся электрон, а в точках A, B, C, D находятся ионы. Электрон может захватываться ионом, причем разность энергий свободного электрона и электрона на орбите отдается с излучением в момент захвата электрона. Каким же из ионов – A, B, C или D – будет захвачен электрон? В рассматриваемый момент времени захват ионом D исключен, так как в области D электронная волна равна нулю. Но ионы A, B, C могут претендовать на захват электрона, и вопрос о том, каким же ионом будет захвачен электрон, не решается однозначно. Квантовая механика на основании знания ψ -функции может указать лишь **в е р о я т н о с т ь** одного из возможных здесь процессов.

К толкованию ψ -функции можно подойти, сравнивая ее с толкованием электромагнитной волны. Плотность энергии (и массы) электромагнитной волны пропорциональна квадрату напряженности электрического и магнитного полей. Как уже указывалось, знание вида волны де Бройля, т. е. ψ -функции, еще не позволяет однозначно судить о направленности возможных процессов. Можно судить лишь о вероятности того или иного из возможных процессов. В соответствии с этим произведение квадрата модуля волновой функции ψ на dV

$$|\psi|^2 dV \quad (5.3)$$

физически толкуется как вероятность того, что действие электрона будет обнаружено в элементе объема dV . Следовательно, $|\psi|^2$ толкуется как плотность вероятности обнаружения электрона.

Сумма величин $|\psi|^2 dV$ по всему пространству (т. е. интеграл) есть вероятность обнаружения частицы где бы то ни было в пространстве. Но так как частица существует, то она обязательно где-либо обнаружится – это достоверно. А вероятность достоверного события есть единица. Следовательно, ψ -функция должна удовлетворять условию

$$\int |\psi|^2 dV = 1, \quad (5.4)$$

носящему название условия нормировки. Условие нормировки удовлетворяется подбором постоянного множителя. В дальнейшем мы будем считать, что все ψ -функции, описывающие частицу, нормированы, т. е. удовлетворяют (5.4).

Классическая механика позволяет найти в любой момент времени состояние системы, положения, скорости, энергии образующих ее тел в любой момент времени, если заданы начальные состояния этих тел (их положения и скорости) и силы, действующие между ними.

Аналогичные задачи определения состояния системы в произвольный момент времени по начальному состоянию решает и квантовая механика. Однако

специфические особенности квантовомеханических объектов – микрочастиц – приводят к тому, что методы теоретического анализа их поведения резко отличаются от классических методов анализа.

В чем основное различие задач, стоящих перед исследователем обычных, макроскопических объектов и исследователем мельчайших частичек вещества? *Более того, в чем принципиальные различия макро– и микро объектов?*

Существенным различием макромира и микромира является то, что в макромире все объекты одного сорта различны, а в микромире — одинаковы [6]. В самом деле, все дома различны, все люди разные, не бывает двух в точности одинаковых песчинок и т. д. И наоборот: опыт свидетельствует, что все электроны одинаковы, все протоны одинаковы и все атомы одного сорта тоже вполне одинаковы. В точности одинаковы и спектры, испускаемые атомами одного и того же сорта (например, атомами водорода или атомами гелия и т. д.).

Можно поставить общий вопрос: в каких условиях объекты могут оказаться в точности одинаковыми? Для выяснения этого вопроса вырежем из прямой несколько отрезков. Как бы мы ни старались сделать их одинаковыми, в конце концов всегда окажется, что длины отрезков все-таки несколько отличаются друг от друга: не во втором, так в пятом знаке, а если не в пятом, то в десятом, и т. д. Отрезки, длина которых может изменяться непрерывно, всегда имеют несколько различные длины и потому отличаются друг от друга. Если же мы возьмем набор целых чисел и выберем из него, например, все двойки, то эти двойки будут вполне и в точности одинаковы. Мы видим, таким образом, что точная одинаковость возникает в тех случаях, когда свойства объектов изменяются дискретно, и невозможна при их непрерывном изменении. Все атомы водорода оказываются одинаковыми между собой, потому что атом может иметь или один, или несколько электронов, но не может иметь дробного их числа, потому что заряд электрона не может принимать даже нескольких, а имеет всегда одно и то же строго определенное значение, и т. д.

И наоборот, дискретность микромира следует уже из одинаковости микрочастиц. Если бы квантовая механика не приводила к дискретности, можно было бы сразу утверждать, что она неверна!

Для уравнений движения материальной точки (5.2) характерно следующее: искомые величины, координаты x , y , z и импульсы p_x , p_y , p_z входят в уравнения «на равных правах», одновременно определяются для любого момента времени t [3]. Более того, определение одних без других попросту невозможно.

Совершенно иначе, как мы уже видели, обстоит дело в квантовой механике, а поэтому уравнения движения в квантовой механике должны отличаться от классических уравнений движения. В этом легко убедиться на примере основного закона классической динамики – второго закона Ньютона. Материальная точка движется в заданном поле $f = f(r)$. Второй закон Ньютона можно написать так:

$$dp = f(r)dt, \quad (5.5)$$

где

$$p = m \frac{dr}{dt}. \quad (5.6)$$

Задаваясь начальными значениями r_0 и p_0 , находим $r(t)$ и $p(t)$ с помощью этих

уравнений для любого момента времени. В квантовой теории так поступать нельзя. Пусть, например, в начальный момент задано точное значение p . Но тогда правая часть первого из уравнений теряет смысл: частица не локализована и сила $f(r)$ как функция положения частицы r теряет смысл. Не имеет смысла и второе уравнение – нельзя точно определенный импульс выразить в виде производной от совершенно неопределенной координаты. Стало быть, в принципе уравнения движения не могут иметь вид дифференциальных уравнений, связывающих все динамические переменные, ибо если половина их определена точно, то вторая половина остается неопределенной.

Поэтому математический аппарат квантовой механики резко отличается от аппарата классической физики. Вместо прямого определения динамических переменных x, y, z, p_x, p_y, p_z как функций времени t квантовая механика ставит себе задачей нахождение «волновой функции» ψ , описывающей состояние частицы. Состояние частицы, т. е. вид волновой функции, определяется ее движением и взаимодействием с другими частицами вещества. Уравнение для волновой функции ψ было найдено впервые Шредингером и носит его имя. Однако перед тем как перейти к обсуждению этого уравнения, позволяющего определить ψ -функцию, отметим следующее.

Нахождением ψ -функции вопрос о значении тех или иных динамических переменных еще не снимается. Как определить (зная уже ψ -функцию) величину какой-либо динамической переменной, например, составляющей импульса p_x ? Если окажется, что в данном состоянии динамическая переменная не имеет определенного значения, как определить вероятность обнаружения того или иного значения этой переменной и ее среднее значение? Такие задачи решаются своеобразным приемом.

Каждой динамической переменной сопоставляется определенная математическая операция над ψ -функцией, с помощью которой определяют значение этой переменной. Иными словами, каждой переменной соответствует свой оператор, с помощью которого находится значение этой динамической переменной. Что это означает, будет ясно из следующего примера.

Рассмотрим случай, когда частица движется вдоль оси x , причем ее импульс определен точно: $p_x = p$. При этом частица не локализована в какой-либо определенной области пространства, но занимает (в этом идеализированном случае) все пространство. Такая частица описывается монохроматической волной. Фаза этой волны имеет обычный вид:

$$\varphi = 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right). \quad (5.7)$$

Используя выражение для энергии $E = h\nu$ и импульса $p = \frac{h}{\lambda}$, можно преобразовать его к виду:

$$\varphi = \frac{2\pi}{h} (Et - px) = \frac{1}{\hbar} (Et - px). \quad (5.8)$$

Волновая функция незаряженной частицы, например фотона, выражается тригонометрическими функциями $\cos \varphi$ или $\sin \varphi$. Для заряженных частиц

(электронов) ψ -функция комплексна и имеет вид

$$\psi = a (\cos\varphi - i \sin\varphi) = a e^{-i\varphi} = a e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \quad (5.9)$$

где

$$i = \sqrt{-1}, \text{ т. е. } i^2 = -1.$$

Продифференцируем ψ -функцию по координате x :

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p a e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = \frac{i}{\hbar} p \psi = -\frac{1}{i\hbar} p \psi$$

или иначе:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = p \psi. \quad (5.10)$$

Таким образом, значение динамической переменной $p_x = p$ получается в виде множителя при ψ , если применить к этой волновой функции ψ математическую операцию $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Будем называть $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ оператором, представляющим динамическую переменную p_x и обозначать следующим образом:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \hat{p}_x. \quad (5.11)$$

Значок над p_x показывает, что речь идет не о динамической переменной p_x , но о представляющем эту величину операторе.

Уравнение (5.10) может быть переписано так:

$$\hat{p}_x \psi = p \psi; \quad (5.12)$$

Применение оператора \hat{p}_x динамической переменной p_x к ψ ; дает численное значение этой переменной p , помноженное на ψ . Из равноправия осей следует, что операторы, соответствующие составляющим импульса по осям y и z , имеют вид

$$\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \text{и} \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (5.13)$$

Применим один из этих операторов к ψ -функции (5.9). Тогда

$$\hat{p}_y \psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} a e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = 0 = 0\psi,$$

и аналогично

$$\hat{p}_z \psi = 0\psi.$$

Полученный результат показывает, что рассматриваемая ψ -функция (5.9) описывает состояние, в котором составляющие импульса имеют вполне определенные значения:

$$p_x = p, \quad p_y = 0 \quad \text{и} \quad p_z = 0.$$

Такая ψ -функция (5.9), которая описывает состояние с определенным значением импульса p_x , называется собственной функцией импульса, а величина импульса в этом состоянии $p_x = p$ – его собственным значением.

Примем в качестве исходного постулата квантовой теории уравнение Шредингера, с помощью которого определяется волновая функция ψ и которое в

развернутом виде пишется так:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \right\} \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (5.14)$$

В стационарном состоянии энергия частицы E должна оставаться неизменной с течением времени. Это значит, что волновая функция ψ должна быть собственной функцией оператора энергии \hat{E} , и применение этого оператора эквивалентно умножению ψ на постоянный множитель E , т. е.

$$\hat{E}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi, \quad (5.15)$$

и уравнение Шредингера для стационарных состояний имеет вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \right] \psi = E\psi. \quad (5.16)$$

Уравнения, вообще говоря, являются уравнениями в частных производных. Математика учит, что для однозначного решения таких уравнений нужны дополнительные ограничения, например, граничные и начальные условия. Условия, которые накладывает квантовая механика на решения уравнений, имеют несколько другой характер: физический смысл могут иметь лишь решения всюду конечные, однозначные, непрерывные и гладкие.

§ 5.2. Примеры. Электрон в «ящике». Осциллятор

Введенное в предыдущем параграфе уравнение Шредингера позволяет решать практические задачи и находить стационарные и нестационарные состояния движения частиц в различных внешних полях [3]. Отдельные важные примеры могут быть разобраны и без полного решения уравнения Шредингера, используя лишь представление о ψ -функции как о волне и учитывая ограничения, накладываемые на нее специфическими условиями данной задачи.

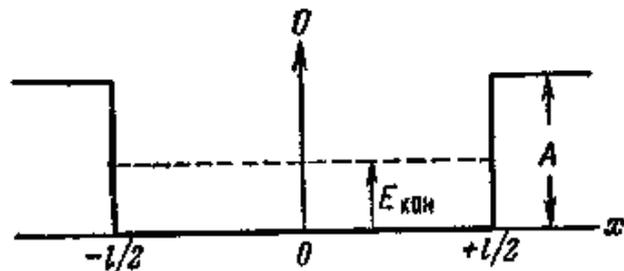


Рис. 58. Кинетическая и потенциальная энергия электрона

Пример 1. Электрон в «ящике». Электрические свойства металлов объясняются наличием в них свободных электронов. Результирующая сила, действующая на такой электрон со стороны ионов и всех остальных электронов, в среднем равна нулю. Следовательно, потенциальная энергия электрона внутри металла постоянна и ее можно выбрать за начало отсчета и положить равной нулю:

$$U_{\text{внутр}} = 0. \quad (5.17)$$

На границах металла расположен двойной электрический слой, для преодоления которого нужно затратить работу выхода A . Поэтому потенциальная энергия электрона вне металла:

$$U_{\text{внешн}} = A > 0. \quad (5.18)$$

Для простоты начнем рассмотрение с одномерной задачи. Направим ось x перпендикулярно к границам бруска металла длиной l . Начало координат O помещено в центр бруска. Потенциальная энергия U как функция координаты x показана на **рис. 58**.

Пока кинетическая энергия электрона в металле мала по сравнению с высотой стенок «потенциальной ямы»:

$$E_{\text{кин}} \ll A, \quad (5.19)$$

электронные волны будут испытывать на границах потенциальной ямы полное внутреннее отражение и, аналогично световым волнам, практически не просачиваются наружу. В качестве первого приближения, дающего основные характеристики движения свободных электронов в металле, рассмотрим одномерный «ящик» с энергетически бесконечно высокими стенками ($A \rightarrow \infty$), изображенный схематически на **рис. 58**. ψ -функция отлична от нуля внутри такого ящика и равна тождественно нулю за его пределами и на самой границе, т. е. там, где электрон не может быть обнаружен.

Двигаясь свободно внутри ящика ($U = 0$), электрон должен сохранять свой импульс $p_x = \text{const} = p$ и описываться плоской волной типа (5.9). Однако при столкновении со стенкой импульс должен изменить свой знак на обратный: $p_x = -p$. Вероятности обоих значений импульса $\pm p$ одинаковы, и в соответствии с правилами:

$\hat{p}_x \psi_i = p_i \psi_i$, а волновой пакет ψ будет иметь вид $\psi = \sum_i c_i \psi_i$, где ψ -функция электрона в ящике должна быть суперпозицией двух плоских волн типа (5.9) с противоположными знаками у p_x и одинаковыми квадратами амплитуд $|c_1|^2 = |c_2|^2$, т. е. $c_1 = \pm c_2$. Поэтому

$$\psi = \psi_1 \pm \psi_2 = c \left\{ e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \pm e^{-\frac{i}{\hbar}(Et + px)} \right\} = ce^{-\frac{2\pi i}{h}Et} \left\{ \frac{\cos}{\sin} \right\} \left(\frac{2\pi px}{h} \right) \quad (5.19)$$

Легко проверить прямой подстановкой, что это выражение ψ есть частное решение уравнения Шредингера (5.16) для рассматриваемого случая, т. е. когда в области, где $\psi \neq 0$, потенциальная энергия $U(x, y, z) = 0$.

Комплексный множитель $ce^{-\frac{2\pi i}{h}Et}$ показывает, что волновая функция ψ есть периодическая функция

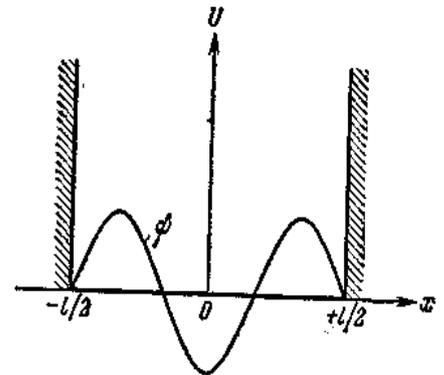


Рис. 59. ψ -функция в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками

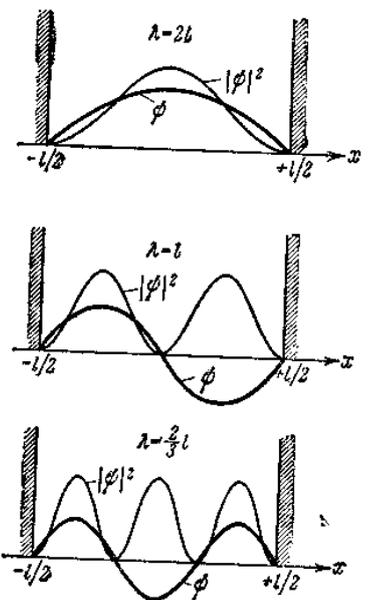


Рис. 60. Плотность вероятности

времени и частоты $\nu = \frac{E}{h}$.

Однако непосредственный физический смысл имеет не сама ψ -функция, а квадрат ее модуля $|\psi|^2$, дающий плотность вероятности обнаружения электрона ($|\psi|^2 dV$ есть вероятность его обнаружения в объеме dV). Квадрат модуля комплексного множителя есть постоянная, равная

$$ce^{-\frac{2\pi i}{h}Et} c^* e^{+\frac{2\pi i}{h}Et} = cc^* = |c|^2.$$

Следовательно, функция (5.19) описывает стационарное состояние, в котором распределение вероятности обнаружения электрона в разных участках внутри ящика $|\psi|^2$ остается неизменным с течением времени.

Второй сомножитель в (5.19), \cos или \sin от аргумента

$$\frac{2\pi px}{h} = 2\pi \frac{x}{\lambda},$$

характеризует стоячую волну с длиной $\lambda = \frac{h}{p}$, образовавшуюся в результате наложения двух противоположно направленных бегущих волн (5.9). На стенках ящика ψ -функция должна обращаться в нуль, т. е. эти точки должны быть узлами стоячей волны. Для того чтобы удовлетворить последнему условию, на длине ящика l должно укладываться целое число ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) полуволн, т. е. $l = n \frac{\lambda_n}{2}$

или

$$\lambda_n = \frac{2l}{n}. \quad (5.20)$$

Числа n называются «квантовыми» числами. На рис. 60 изображены жирными линиями три волны, соответствующие состояниям с наименьшим числом узлов ψ -функции в ящике ($n = 1$, $n = 2$ и $n = 3$). Тонкими линиями на том же рисунке показана плотность вероятности обнаружения электрона, описываемого соответствующей ψ -функцией, в различных точках внутри ящика, т. е. функция $|\psi|^2$.

Каждой длине волны λ_n отвечает значение величины импульса

$$p_n = \frac{h}{\lambda_n} = n \frac{h}{2l} \quad (5.21)$$

и полная энергия электрона

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = n^2 \frac{h^2}{8ml^2}. \quad (5.22)$$

Схема этих энергетических уровней изображена на рис. 61. При малых n уровни расположены очень густо, но с ростом номера уровня расстояния между ними расширяются.

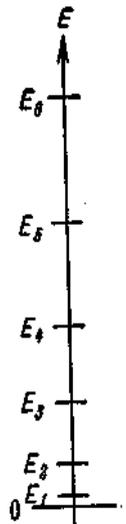


Рис. 61. Уровни энергии электрона

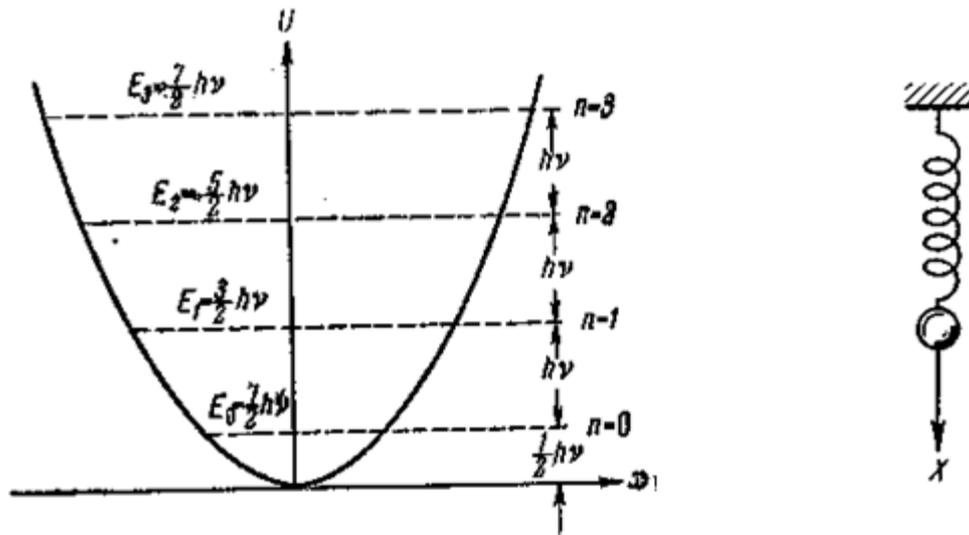


Рис. 62. Модель гармонического осциллятора и уровни его энергии

Пример 2. Одномерный осциллятор (рис. 62). Гармонический осциллятор с массой m , кроме кинетической энергии, обладает и потенциальной энергией. Для одномерного осциллятора эта потенциальная энергия является квадратичной функцией смещения x из положения равновесия:

$$U(x) = \frac{1}{2} kx^2. \quad (5.23)$$

Вид этой функции показан на рис. 62. Кинетическая энергия при одномерном движении

$$K = \frac{p_x^2}{2m}. \quad (5.24)$$

В классической механике такой осциллятор совершает гармонические колебания с собственной частотой:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (5.25)$$

Амплитуда колебаний A и полная энергия $E \sim A^2$ могут принимать любые значения от 0 до ∞ .

В квантовой механике ψ -функция и возможные значения энергии определяются из уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\psi = E\psi. \quad (5.26)$$

Это уравнение необходимо решить точно, так как различные элементарные соображения использованные в предыдущих примерах, здесь оказываются несостоятельными из-за наличия переменной потенциальной энергии (5.23).

В классической механике осциллятор, обладающий энергией E_1 , имеет амплитуду $A_1 = \sqrt{\frac{2E_1}{k}}$ и координата колеблющейся частицы всегда заключена в интервале

$$-A_1 \leq x \leq +A_1.$$

В квантовой механике эти рассуждения несостоятельны из-за наличия

переменной ψ -функция осциллятора отлична от нуля и вне этих пределов. Единственным условием, наложенным на ψ -функцию, является достаточно быстрое убывание вероятности обнаружения осциллятора далеко от положения равновесия, т. е. при

$$x \rightarrow \pm \infty, \psi(x) \rightarrow 0. \quad (5.27)$$

В результате решения уравнения (5.26) с граничным условием (5.27) оказывается, что энергия осциллятора может принимать лишь дискретные значения:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \text{ где } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.28)$$

Эти возможные уровни энергии показаны на **рис. 61** пунктиром. На **рис. 63** приведен вид волновых функций ψ_0, ψ_1 и ψ_2 для первых трех значений энергии.

Минимальная энергия осциллятора оказывается неравной нулю, как это получалось при классическом рассмотрении. Ее значение

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu.$$

Далее все энергетические ступеньки имеют одну и ту же высоту:

$$E_{n+1} - E_n = \left(n + 1 + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu = h\nu. \quad (5.29)$$

Как показывает дальнейший теоретический анализ, квантовый электрический осциллятор (диполь) может при взаимодействии с электромагнитным полем переходить лишь на соседние уровни – вверх (с поглощением фотона) или вниз (с испусканием). При этом частота фотона равна собственной частоте осциллятора ν , а его энергия равна разности энергий между двумя соседними уровнями осциллятора, т. е. $h\nu$. Таким образом, осциллятор частоты ν испускает излучение той же частоты ν , как и в классической теории. Существенное различие состоит в механизме излучения: классический осциллятор испускает излучение непрерывно, постепенно затухая при этом.

Квантовый осциллятор в стационарном состоянии совершает колебания, ничего не излучая. Излучение возникает лишь при переходе осциллятора из данного энергетического состояния в ближайшее нижнее. При этом вся энергия, теряемая осциллятором, отдается с одним единственным, возникающим в момент перехода фотоном. Будучи в состоянии с минимальной энергией $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$, осциллятор колеблется, но излучения испустить не может.

То же относится к поглощению излучения. Классический осциллятор способен черпать энергию из поля излучения непрерывно, так же непрерывно увеличивая амплитуду колебаний. Квантовый осциллятор поглощает излучение (частоты ν) порциями, поднимаясь скачком на ближайший энергетический

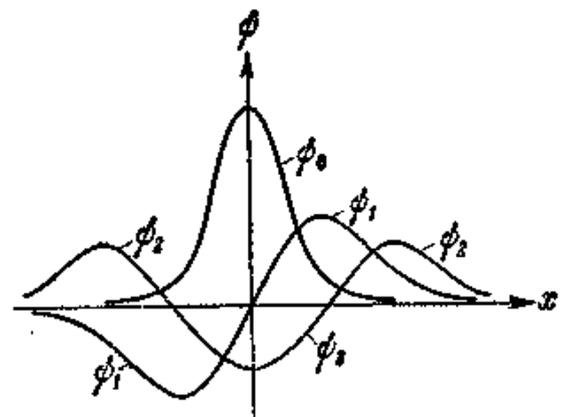


Рис. 63. Вид ψ -функции

уровень.

Пример 3. Другой вариант задачи об осцилляторе [2].

В атомной физике к осциллятору сводится задача о колебаниях молекул и многие другие важные задачи. При решении таких задач следует, конечно, применять не классическую, а квантовую механику.

Для решения задачи о квантово-механическом осцилляторе необходимо найти конечное, однозначное, непрерывное и гладкое решение уравнения Шредингера

при $U = \frac{kx^2}{2}$, т. е. уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2 \psi = E\psi. \quad (5.30)$$

Используя полученные выше выводы, мы можем предсказать, что решение будет удовлетворять всем необходимым условиям не при всех, а лишь при некоторых дискретных значениях энергии осциллятора, так как при удалении от положения равновесия потенциальная энергия быстро возрастает, и колеблющаяся частица не может «уйти в бесконечность». Точное решение уравнения (5.30) приводит к следующему выражению для спектра возможных значений энергии осциллятора (математические выкладки слишком длинные, и мы их опускаем):

$$E_n = \sqrt{\frac{k}{m}} \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (5.31)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$

Как и следовало ожидать, наименьшее значение энергии осциллятора не равно нулю: при $n = 0$ $E_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \cdot \frac{\hbar}{2}$.

Значение E_0 называется «нулевой энергией». Квантово-механическая частица не может «лежать» на дне параболической потенциальной ямы, точно так же как она не может лежать на дне прямоугольной или какой бы то ни было другой потенциальной ямы конечной ширины. Порядок величины для E_0 может быть оценен из соотношения неопределенности.

Сравним (5.31) с выражением (5.22) для возможных значений энергии в прямоугольной яме. В отличие от энергии уровней в прямоугольной яме, энергия осциллятора пропорциональна первой степени n , так что энергетические уровни оказываются равноотстоящими один от другого (эквидистантными). Эти энергетические уровни изображены на **рис. 61**. Осциллятор «может находиться» на любом из изображенных уровней энергии, но не может находиться между уровнями. Чтобы «раскачать» осциллятор, нужно добавить ему энергию, равную разности энергий соседних уровней:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \sqrt{\frac{k}{m}} \hbar.$$

Если передача энергии осуществляется посредством фотона, то для частоты фотона имеем

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (5.32)$$

Выражение (5.32) совпадает с выражением $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ для собственной частоты классического осциллятора.

Остановимся на некоторых особенностях классического и квантово-механического осциллятора. У классического осциллятора зависимость амплитуды колебаний от частоты раскачивающей силы имеет резко выраженный резонансный характер: осциллятор реагирует лишь на одну частоту, равную частоте собственных колебаний $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$.

Квантово механический осциллятор на первый взгляд кажется способным поглощать целый набор частот, кратных частоте (5.32), и переходить при этом с нулевого на один из верхних уровней (пунктирные стрелки на **рис. 61**).

Чтобы выяснить, как обстоит дело с реальными микроскопическими осцилляторами, например с молекулами, необходимо изучить процесс взаимодействия света (фотонов) с молекулами и научиться писать и решать уравнения для систем, меняющих свое состояние во времени (в процессе взаимодействия). Такие задачи решаются, но находятся вне рамок данного курса. Точный расчет показывает, что у осциллятора, взаимодействующего со светом, должны осуществляться переходы только между соседними уровнями; остальные переходы «запрещены» и происходить не могут.

Этот результат можно понять и без расчета, с помощью принципа соответствия. Будем рассуждать так: при очень больших n квантово-механическое решение должно совпадать с классическим, а классический результат приводит к единственному значению резонансной

частоты $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$.

Значит, по крайней мере для высоких уровней, должны существовать правила, запрещающие перескакивание через несколько уровней. Так как картина уровней от величины n не зависит, то следует ожидать, что это правило справедливо для любых n .

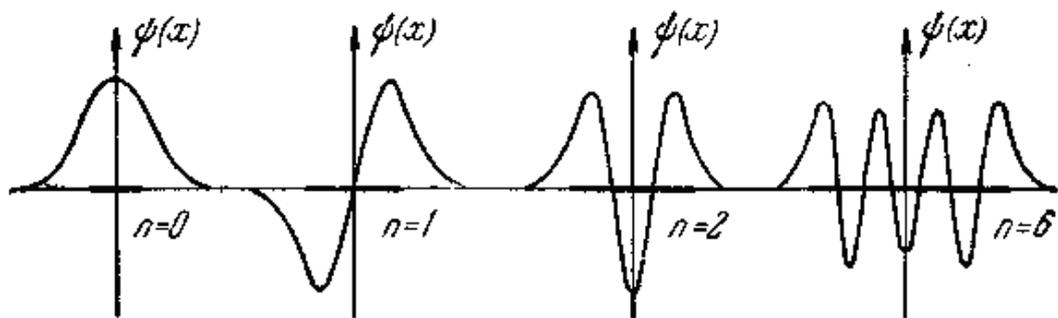


Рис. 64. Решение уравнения Шредингера

На **рис. 64** изображены графики ψ -функций, являющихся решениями уравнения (5.30) при $n = 0, 1, 2$ и 6 ; вдоль оси X отложены отрезки, равные удвоенным амплитудам колебаний классического осциллятора при E , равных E_n . На **рис. 65** сплошными кривыми изображены кривые распределения плотности вероятности

$|\psi(x)|^2$ для тех же состояний квантового осциллятора, а пунктиром – плотность вероятности найти классический осциллятор в окрестности точки x . Мы видим, что при малых квантовых числах n квантово-механический осциллятор ведет себя совершенно иначе, чем классический. Вероятность найти классический осциллятор всегда является наибольшей для точек поворота, так как в этих точках его скорость равна нулю, а для квантово-механического осциллятора вероятность оказывается максимальной в точках, соответствующих «пучностям» ψ -функции. Но при больших n усредненная кривая для распределения плотности вероятности квантово-механического осциллятора хорошо согласуется с кривой для классического осциллятора.

Отметим еще одну особенность квантово-механического осциллятора. Из рис. 64 и 65 видно, что $\psi(x)$, а следовательно, и $|\psi(x)|^2$ не равны нулю за точками поворота (т. е. вне пределов, ограничивающих движение классического осциллятора). Такое поведение ψ -функции, как уже объяснялось в предыдущем параграфе, связано с тем, что она должна быть непрерывной и гладкой везде, в том числе у точек «поворота».

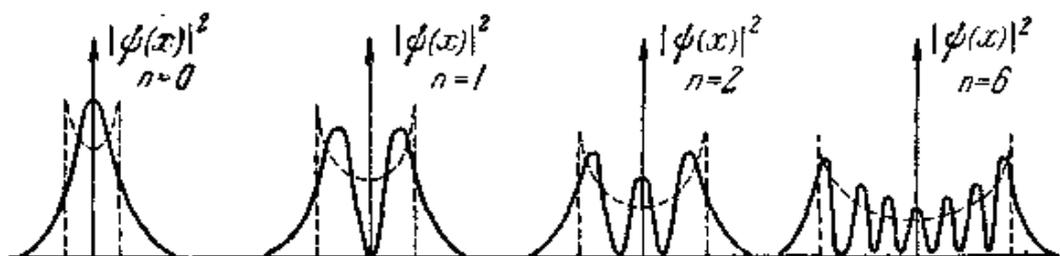


Рис. 65. Иллюстрация принципа

Применим полученные выводы к колебаниям молекул. Молекулы состоят из связанных между собой атомов. Связь осуществляется внешними (валентными) электронами атомов; внутренние электроны, расположенные наиболее близко к ядрам атомов, в образовании молекул не участвуют.

Различают два типа связи атомов в молекулах: ионную и ковалентную.

Ионная связь возникает в тех случаях, когда передача электрона (или нескольких электронов) от одного атома к другому оказывается энергетически выгодной. В этих случаях атомы превращаются в положительный и отрицательный ионы, и связь в молекуле возникает из-за кулоновского взаимодействия этих ионов. Ионная связь осуществляется в основном в неорганических молекулах. В качестве примера молекулы с чисто ионной связью рассмотрим молекулу NaCl. У атома Na единственный валентный электрон находится на внешней оболочке и с атомом связан очень слабо, а в атоме Cl на внешней оболочке не хватает одного электрона. Поэтому атомы Na «легко» отдают валентные электроны, а атомы Cl «охотно» присоединяют их. При этом получают два противоположно заряженных иона Na^+ и Cl^- , которые притягиваются друг к другу, в результате чего и образуется молекула NaCl. Отметим, что все ионные соединения диссоциируют и образуют электролиты.

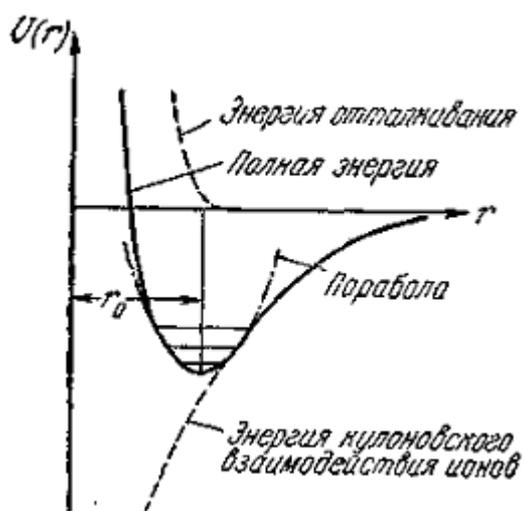


Рис. 66. Энергия взаимодействия молекул

На рис. 66 изображена потенциальная кривая для двухатомной молекулы с ионной связью. По оси абсцисс отложено r — расстояние между ядрами атомов. При больших r энергия взаимодействия ионов $U(r)$ равна нулю. При уменьшении r начинают действовать силы притяжения между ионами; при $r = r_0$ эти силы уравниваются отталкиванием электронных оболочек, и при дальнейшем уменьшении r энергия взаимодействия возрастает. Таким образом, потенциальная энергия молекул с ионной связью описывается «потенциальной ямой». В случае ковалентной связи происходит «обобществление» некоторых электронов, принадлежавших до образования молекулы

разным атомам. Покажем качественно, что такое «обобществление» энергетически выгодно. В очень грубом приближении можно считать, что электрон, связанный с атомом, находится в потенциальном ящике шириной a , равной диаметру атома. Энергия таких электронов может быть оценена с помощью формулы $E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_1^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m \cdot a^2} \cdot n^2$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Из этой формулы видно, что энергия электрона обратно пропорциональна a^2 . Если происходит образование молекулы из атомов за счет «обобществления» электронов, то для каждого из электронов, участвующих в связи, расширяется пространство, в котором он может двигаться, а его энергия при этом уменьшается.

Типичной молекулой с ковалентной связью является молекула водорода H_2 . Во многих органических молекулах также осуществляется ковалентная связь. Часто встречается смешанная связь, например, почти ковалентная связь с небольшим процентом «ионности».

Наименьшей энергии молекул с ковалентной связью также соответствует некоторое равновесное состояние между атомами при $r = r_0$, и потенциальная кривая таких молекул имеет те же особенности, что и кривая на рис. 66. Из вида этой кривой следует, что атомы в молекуле могут совершать колебания относительно равновесного расстояния между атомами, и у молекулы, следовательно, должны существовать дискретные колебательные уровни энергии. Нижняя часть потенциальной кривой совпадает с параболой, поэтому при малых колебаниях молекулы ведут себя почти как идеальные гармонические осцилляторы, и их нижние колебательные уровни должны быть эквидистантными, как это изображено на рис. 66.

Наличие дискретных колебательных уровней у молекул приводит к появлению в молекулярных спектрах линий, связанных с переходами между этими уровнями. Мы уже отмечали, что правила отбора разрешают переходы только между соседними колебательными уровнями, и, таким образом, весь колебательный спектр слабо возбужденной молекулы должен состоять всего из одной линии. Так как расстояния между колебательными уровнями сравнительно невелики ($\sim 0,1$

$\div 1\text{эв}$), то такие линии обнаруживаются в инфракрасных спектрах поглощения молекул ($\lambda = 0,5 \div 5 \text{ мк}$).

§ 5.3. Потенциальный барьер. Туннельный эффект

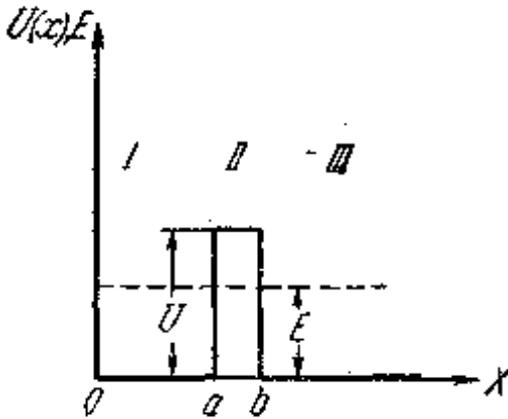


Рис. 67. Потенциальный барьер

Проникновение частиц в область, где потенциальная энергия оказывается больше полной, может проявляться в ряде важных физических явлений [2]. Рассмотрим потенциальную яму, изображенную на рис. 67. Область, в которой потенциальная энергия отлична от нуля, занимает не все полупространство $x > a$, а узкую область от a до b . Область $a < x < b$ называют в этом случае потенциальным барьером. Запрет в начале опыта серию частиц в области $0 < x < a$. Экспоненциальное решение в точке b будет мало,

но все-таки отлично от нуля. Наши частицы смогут поэтому проникнуть в область III, расположенную за потенциальным барьером, и уйти из потенциальной ямы. Попавшие в область III частицы будут беспрепятственно уходить в сторону больших x и обратно не вернуться. Через достаточно большой промежуток времени все частицы уйдут из области $0 < x < a$.

Просачивание частиц сквозь потенциальный барьер носит название туннельного эффекта.

Как ясно из предыдущего, задача о проникновении частиц сквозь потенциальный барьер является примером из квантовой механики нестационарных систем (систем, состояние которых зависит от времени). Рассмотрение таких задач, вообще говоря, выходит за рамки этой книги.

ψ -функция частиц за потенциальным барьером отличается от ψ -функции перед барьером множителем $e^{-k_2(b-a)}$.

Вероятность нахождения частицы определяется квадратом волновой функции. Плотность частиц за барьером поэтому отличается от плотности частиц до барьера множителем

$$D = e^{-2k_2(b-a)} = \exp \left[-2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U-E)} \cdot (b-a) \right]. \quad (5.33)$$

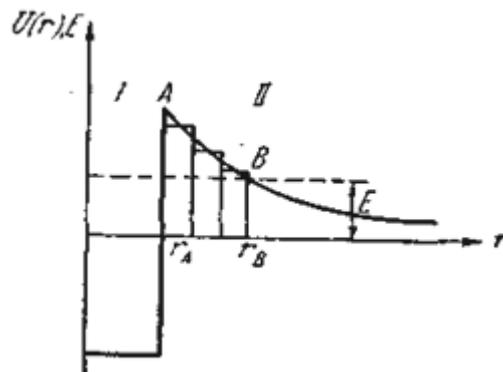


Рис. 68. Аппроксимация потенциального барьера прямыми ступеньками

Величина D называется проникаемостью барьера. Важным примером прохождения частиц сквозь потенциальный барьер является α -распад радиоактивных ядер. При α -распаде материнское ядро испускает α -частицу, состоящую из двух протонов и двух нейтронов. На **рис. 68** изображен график потенциальной энергии взаимодействия α -частицы с оставшимся дочерним ядром. При больших расстояниях между ядром и α -частицей их взаимодействие с хорошей точностью описывается законом Кулона

$$U_{II}(r) = \frac{Ze \cdot ze}{r} \quad (5.34)$$

где Ze – заряд дочернего ядра, ze – заряд α -частицы ($z = 2$). Этот участок кривой обозначен на **рис. 68** римской цифрой *II*. При малых расстояниях между дочерним ядром и α -частицей начинают сказываться короткодействующие силы притяжения – ядерные силы. Поэтому при малых расстояниях потенциальная энергия меняет знак и становится отрицательной. Зависимость ядерных сил от расстояния плохо известна. Сколько-нибудь точно восстановить форму потенциальной ямы в области *I* не удастся. К счастью, результат расчета не очень к этому чувствителен, так что в области *I* яму просто считают прямоугольной. Ширина прямоугольной ямы близка к размерам ядра. Для тяжелых элементов, расположенных в конце периодической системы, r_A по порядку величины равно 10^{-12} см.

Рассмотрим в качестве примера α -распад Po^{210} – одного из наиболее часто применяемых радиоактивных изотопов. Заряд ядра полония равен 84 е. Полоний испускает α -частицы с энергией 5,30 Мэв; его период полураспада равен 138 дн. Дочернее ядро Pb^{206} имеет заряд, равный 82 е.

Вычислим высоту потенциального барьера – значение потенциальной энергии в точке *A* (**рис. 68**). С помощью формулы (5.34) найдем:

$$U_A = \frac{Ze \cdot ze}{r_A} \cong \frac{82 \cdot 2(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{10^{-12}} = 3,7 \cdot 10^5 \text{ эрг} \cong 23 \text{ Мэв}.$$

Мы видим, что энергия α -частиц существенно меньше высоты барьера, так что α -распад возможен только в результате туннельного эффекта.

Формула (5.33) описывает вероятность прохождения частиц под прямоугольным барьером, в то время как форма барьера при α -распаде скорее треугольная, чем прямоугольная. Выражение для прозрачности барьера произвольной формы в общем виде получить не удастся. Приближенное же значение для проникаемости барьера можно получить, заменяя истинную форму барьера суммой прямоугольных участков, как это показано на **рис. 68**. Полная картина прохождения частицы сквозь такой барьер складывается из ослабления волновой функции при движении на отдельных участках и из последовательных отражений от границ участков. Если барьер достаточно плавлен (его высота мало меняется на расстоянии, равном длине волны), отражения не очень существенны и ослабление волновой функции в основном определяется ее затуханием при движении в областях с $E < U$. В этом случае коэффициент прозрачности всего барьера D равен произведению коэффициентов прозрачности D_i соответствующих участков. При перемножении

показатели экспонент складываются так, что:

$$D = \exp \left(-2 \sum_i \Delta r_i \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U_i - E)} \right) \rightarrow \exp \left(-2 \int_{r_A}^{r_B} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [U(r) - E]} \cdot dr \right). \quad (5.35)$$

Можно оценить показатель экспоненты в формуле (5.35); он близок к 60. Таким образом, проницаемость кулоновского барьера для α -распада оказывается очень малой, а периоды полураспада радиоактивных ядер, которые обратно пропорциональны коэффициентам прозрачности, наоборот, очень велики.