Основы квантовой механики.

Волна вероятности, длина волны де Бройля.

В экспериментах по отражению электронов от металла (~1927г) наблюдаются максимумы диаграммы направленности рассеянных электронов. Эти максимумы можно объяснить, если считать, что металл для пучка электронов играет роль отражательной дифракционной решетки, а сам пучок электронов можно рассматривать, как некоторую волну.

Де Бройль предположил, что любой частице соответствует волна. Длину волны можно найти из релятивистских соображений.

Фаза любой волны $\left(\omega t-\left(\vec{k},\vec{r}\right)\right)$ — это скаляр по группе Лоренца, $\begin{pmatrix} ct \\ \vec{r} \end{pmatrix}$ — 4-х вектор или контравариантный тензор первого ранга относительно преобразования Лоренца.

Тогда $\begin{pmatrix} \frac{\omega}{c} \\ \vec{k} \end{pmatrix}$ — 4-х вектор, так как его свертка с 4-х вектором $\begin{pmatrix} ct \\ \vec{r} \end{pmatrix}$ дает скаляр $\left(\omega t-\left(\vec{k},\vec{r}\right)\right)$.

Следовательно, $\begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega}{c} \\ \hbar\vec{k} \end{pmatrix}$ — 4-х вектор для любой волны, где $k=\frac{2\pi}{\lambda}$ — волновое число.

Сравним этот 4-х вектор с 4-х вектором энергии-импульса $\begin{pmatrix} \frac{E}{c} \\ \vec{p} \end{pmatrix}$ для любой частицы.

Для фотона оба этих 4-х вектора равны, так как

$$\begin{cases} \frac{E}{c}=\frac{h\nu}{c}=\frac{\hbar\omega}{c} \\ p=mV=mc=\frac{mc^2}{c}=\frac{E}{c}=\frac{\hbar\omega}{c}=\hbar\frac{\omega}{c}=\hbar k \end{cases}.$$

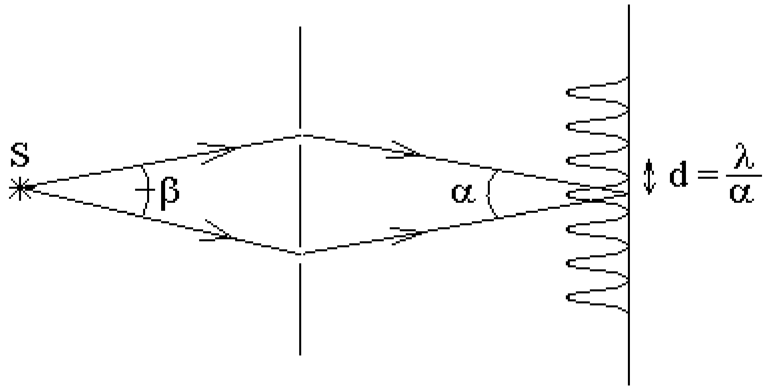
Де Бройль предположил, что два 4-х вектора $\begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega}{c} \\ \hbar\vec{k} \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} \frac{E}{c} \\ \vec{p} \end{pmatrix}$ равны друг другу не только для фотона, но и для любой другой частицы и соответствующей ей волны.

Тогда $\begin{cases} E=\hbar\omega \\ p=\hbar k \end{cases}$ для любой частицы. Из равенства $p=\hbar k=\frac{h}{2\pi}\cdot\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{h}{\lambda}$ получим:

$\lambda = \dfrac{h}{p}$ — длина волны де Бройля. Формула справедлива и в релятивистском случае.

Дифракция и интерференция электронов.

Рассмотрим мысленный опыт по интерференции монокинетических электронов (электронов с одинаковыми скоростями) аналогичный опыту Юнга в оптике. Пусть электронный пучок вылетает из электронной пушки и проходит через два отверстия.



Чтобы интерференционные полосы не были слишком узкими, нужно чтобы скорость электронов была достаточной малой величиной, так как ширина полос $d = \dfrac{\lambda}{\alpha}$ пропорциональна длине волны де Бройля $\lambda = \dfrac{h}{mV}$. В таком случае трудно создать пучок электронов с малым разбросом скоростей.

Тем не менее, опыты по дифракции и интерференции электронов проводятся с 1927 года. В качестве экрана для наблюдения интерференционной картины может быть использован люминесцирующий экран, такой как у осциллографа. Каждое попадание электрона на люминесцирующий экран сопровождается вспышкой света из соответствующей точки экрана. Для регистрации интерференционной картины вплотную к экрану можно приложить фотопластинку.

Интересно, что интерференционные полосы на экране сохраняются при сколь угодно слабом потоке электронов. Поток можно сделать настолько слабым, что электроны заведомо будут лететь по одному. Сохранение интерференционной картины означает, что каждый электрон интерферирует сам с собой, пролетая через оба отверстия.

Как же неделимый электрон пролетает через два отверстия? Может быть, он все же пролетает через одно отверстие? Но если второе отверстие лишнее, то, как объяснить тот факт, что при закрытии второго отверстия интерференционные полосы пропадают.

Значит, каждый электрон пролетает именно через оба отверстия. А можно ли в таком случае за одним отверстием поймать половину электрона? Нет, нельзя. Ловится или один электрон или ни одного.

А нельзя ли хотя бы мысленно за одним из отверстий поставить датчик, который будет регистрировать электрическое поле, пролетающего рядом с датчиком электрона? Можно. Электроны при этом пролетают то через одно, то через другое отверстие, а интерференционная картина отсутствует, так как мы точно знаем, через какое отверстие пролетает каждый электрон.

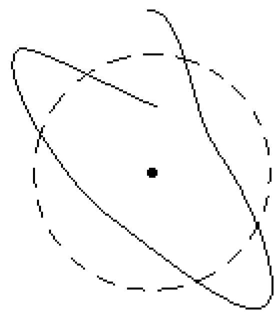
А что будет, если датчик немного отодвинуть от отверстия в сторону, так чтобы он меньше возмущал пролетающий мимо электрон? Тогда с точки зрения современной квантовой механики контраст интерференционной картины увеличивается по мере того, как уменьшается надежность регистрации пролетающего мимо электрона.

Вывод. Для интерференции электронов за ними нельзя подсматривать. При этом не важно, подсматриваем мы на самом деле, важно только, возможно ли было принципиально подсмотреть или невозможно.

Электрон в атоме водорода.

Атом водорода содержит ядро из одного протона и содержит один электрон, который вращается вокруг ядра. Поскольку электрон — это волна де Бройля, нарисуем электронную волну вокруг ядра атома водорода.

Будем откладывать положительные значения волны дальше от центра атома, а отрицательные — ближе к центру атома. Начнем рисовать волну с ее максимального значения.



Обойдя вокруг ядра атома, мы вернемся к исходной точке на орбите электрона, расположенной в исходном направлении относительно ядра атома. При возвращении в исходную точку волна оказалась в другой фазе. Мы хотели нарисовать волну в один момент времени. Волна — это функция, которая в один момент времени в каждой точке орбиты должна иметь единственное значение. Функция не может быть многозначной. Следовательно, мы нарисовали неудачную волну, которая не может существовать.

Из рисунка видно, что существовать могут только такие волны, для которых на длине замкнутого пути укладывается целое число длин волн. Это условие необходимо и достаточно для однозначности волновой функции.

Тогда $2\pi r = n\lambda$, где n — целое число. Подставим сюда величину длины волны де Бройля $\lambda = \dfrac{h}{mV}$ и напишем в качестве второго уравнения системы второй закон Ньютона с силой Кулона, действующей на электрон, находящийся на круговой орбите. Тогда в системе СИ получим систему из двух уравнений с двумя неизвестными r и V.

$$\begin{cases} 2\pi r = n\dfrac{h}{mV} \\ m\dfrac{V^2}{r} = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\dfrac{e^2}{r^2} \end{cases}$$

Чтобы найти решение для переменной r нужно первое уравнение возвести в квадрат, второе уравнение умножить на r^2 и разделить первое уравнение на второе. Полученное таким образом r можно будет подставить, например, в первое уравнение системы, чтобы получить величину V. Тогда получим решение системы:

$$\begin{cases} r = n^2\dfrac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \\ V = \dfrac{e^2}{2nh\varepsilon_0} \end{cases}.$$

Подставим это решение в выражение для полной энергии электрона и получим:

$$E_n = \frac{mV^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}\cdot\frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}.$$

Напомним, что здесь n — целое число, число длин волн, укладывающихся на круговой орбите электрона, его же называют главным квантовым числом. E_n — энергия n-го уровня энергии атома водорода.

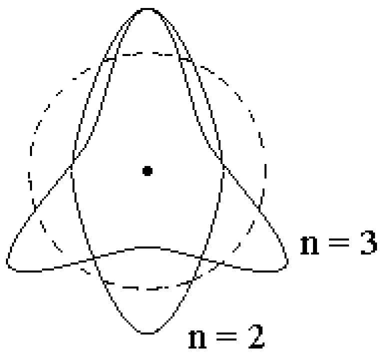
Это правильные значения уровней энергии электрона без учета малых поправок. Не учтена поправка на магнитное взаимодействие спин-орбита; релятивистская поправка зависимости массы электрона от его скорости; поправка магнитного взаимодействия магнитного момента ядра с магнитным моментом электрона; поправка, связанная с рождением виртуальных электрон-позитронных пар вблизи атомного ядра.

Мы получили, что энергия атома водорода квантуется, то есть принимает дискретные значения. Эти рассуждения являются основой квантовой механики. Если частица находится в ограниченном объеме, то на длине замкнутого пути должно укладываться целое число длин волн. Следовательно, длина волны де Бройля может принимать только дискретные значения, отсюда получаем дискретные значения импульса, дискретные значения энергии и других величин. Если же частица не ограничена в своем движении, то длина волны де Бройля может принимать любые значения из непрерывного спектра, тогда и другие связанные с ней величины принимают любые непрерывные значения.

Для электрона в атоме водорода, если полная энергия электрона отрицательная, то электрон находится в связанном состоянии, он не может уйти на бесконечное расстояние, отсюда получаются дискретные уровни отрицательной энергии электрона. Если полная энергия электрона положительная, то он может бесконечно удалиться, орбита электрона будет незамкнутой. Тогда уровни энергии электрона с положительной энергией принимают любые значения из непрерывного спектра значений.

Правила отбора.

Что будет в том случае, если один электрон в одном атоме водорода одновременно находится и в состоянии $n=2$ и в состоянии $n=3$? Такое состояние атома называют суперпозиционным состоянием. Изобразим две рассматриваемые волны на одном рисунке. В состоянии $n=2$ на длине пути электрона укладывается две волны де Бройля, в состоянии $n=3$ — три волны.



Из рисунка видно, что в верхней части траектории электрона обе волны одновременно достигают максимума. При их сложении получится волновая функция большой величины. В нижней части траектории одна из волн принимает положительное значение, а другая — отрицательное. Сумма двух волн в этой части траектории мала.

Вверху, где волновая функция имеет большую величину, окажется большая плотность электронного облака. Внизу, где волновая функция мала, плотность электронного облака будет мала. В результате электронное облако окажется смещенным вверх относительно ядра атома. Центр тяжести отрицательно заряженного электронного облака оказывается выше положительно заряженного ядра. Это означает, что распределение зарядов системы имеет электрический дипольный момент $\vec{p}$:

$$\vec{p}=\sum_i q_i\vec{r}_i=\int_V \rho(\vec{r})\cdot\vec{r}\cdot d\vec{r}\,.$$

Атом имеет отличный от нуля дипольный момент тогда и только тогда, когда он одновременно находится на двух уровнях энергии. Уровни энергии атома — это то же самое, что и уровни энергии электронов в атоме.

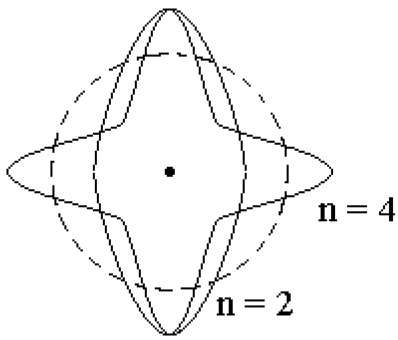
Заметим, что это не постоянный дипольный момент, а осциллирующий с частотой перехода между двумя уровнями энергии, на которых каждый атом одновременно находится. И действительно. Для волны де Бройля:

$$\begin{cases} E=\hbar\omega \\ p=\hbar k \end{cases}.$$

Если электрон находится одновременно в двух состояниях $n=2$ и $n=3$, то каждой из двух соответствующих энергий соответствует своя частота осцилляций волновой функции $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$ одинаковая в каждой точке пространства. Две волны состояний $n=2$ и $n=3$ в каждой точке пространства оказываются то в одинаковой фазе, то в противоположных фазах. Соответственно, результат сложения двух волн испытывает биения с разностной частотой $\omega_{32} = \omega_3 - \omega_2 = \frac{E_3}{\hbar} - \frac{E_2}{\hbar} = \frac{E_3 - E_2}{\hbar}$. Так же как и результат сложения волн осциллирует и плотность электронного облака, и дипольный момент атома.

Осциллирующий дипольный момент излучает свет на частоте осцилляций или, как говорят, на частоте перехода $\omega_{32} = \frac{E_3 - E_2}{\hbar}$. Атом излучает или поглощает свет на частоте некоторого перехода тогда и только тогда, когда он одновременно находится на двух уровнях энергии, связанных рассматриваемым переходом.

Рассмотрим теперь суперпозиционное состояние атома водорода, когда он одновременно находится на уровнях $n=2$ и $n=4$.



Из рисунка видно, что плотность электронного облака сверху и снизу одновременно становится большой, а затем одновременно станет малой. Нет дипольного момента в таком суперпозиционном состоянии атома. Если нет осциллирующего дипольного момента, то атом в таком состоянии не излучает и не поглощает свет. В таком случае переход между этими уровнями энергии называют запрещенным переходом или переходом, запрещенным в дипольном приближении.

Заметим, что осциллирующий электрический квадрупольный момент в рассматриваемом суперпозиционном состоянии присутствует, но излучение квадрупольного момента гораздо слабее, чем излучение дипольного момента в том случае, когда размер излучающей системы гораздо меньше длины волны света. Для атома, как излучающей системы, именно такой случай и реализуется. Характерный диаметр атомов — десятые доли нанометра, а оптическая длина волны — десятые доли микрона. По этой причине излучением более высоких мультипольных моментов атома обычно пренебрегают по сравнению с излучением дипольного момента атома.

Из приведенного рассмотрения можно сформулировать правило отбора. Если при сложении волновых функций двух состояний получается волновая функция со смещенным центром тяжести, то переход между этими двумя состояниями разрешен.