

## СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

### 2.Тема: Волновые свойства вещества

#### Гипотеза де-Бройля о волновых свойствах частиц

В 1923г французский ученый <sup>1</sup>Луи де Бройль предположил, что не только луч света, но и все тела в природе должны обладать и волновыми, и корпускулярными свойствами одновременно. Ход рассуждений де Бройля был таков: свету (электромагнитному излучению) присущ дуализм, т.е. свет обладает как волновыми так и корпускулярными свойствами. Он высказал идею, заключающуюся в том, что частица вещества (например, электрон), так же как и свет должна обладать и волновыми, и корпускулярными свойствами. Если высказанная гипотеза верна, то электрону можно сопоставить волну.

Для плоской электромагнитной монохроматической волны, распространяющейся в направлении оси x имеем уравнение:

$$U = a \cdot \cos(\omega t - kx)$$

или в комплексном виде:

$$U = a \cdot \exp[i(\omega t - kx)], (1)$$

где  $\omega = 2\pi\nu$  - угловая частота,  $\nu$  - линейная частота,  $a$  - амплитуда,  $kx$  - начальная фаза,  $k=2\pi/\lambda$  - волновое число.

Для светового фотона имеем:

$$E = \epsilon = h\nu = h\omega/2\pi - \text{энергия фотона} (2)$$

$$p = h/\lambda = \hbar k - \text{импульс фотона} (3)$$

$$\lambda = h/p (4).$$

Де Бройль предположил, что соотношения, подобные (1)-(4) применимы для описания движения свободного электрона. Так, уравнение движения свободного электрона должно быть аналогично (1):

$$\Psi(x,t) = C \cdot e^{i(\omega t - kx)}$$

или на основании (2)-(4), поскольку  $\omega=E/\hbar$ ,  $k=2\pi/\lambda = 2\pi p/h = p/\hbar$ :

$$\Psi(x,t) = C \cdot \exp\left[i\left(\frac{E}{\hbar} \cdot t - \frac{p}{\hbar} x\right)\right]. (5)$$

Здесь  $E$  и  $p$  - энергия и импульс *электрона*. Уравнение (5) - уравнение волны де Бройля для электрона, движущегося вдоль оси x. Обобщая на произвольное направление движения, будем иметь:

$$\Psi(x,y,z,t) = C \cdot \exp\left[i\left(\frac{E}{\hbar} \cdot t - \frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{r}\right)\right] (6)$$

(6) - уравнение волны де Бройля, а  $\lambda_B = h/p$  (7) - длина волны де Бройля, *p- импульс электрона*.

В принципе согласно гипотезе де Бройля волны де Бройля сопутствуют движению любых макроскопических тел. Однако в этом случае длины волн весьма малы, т.к. импульс макротел в силу большой их массы всегда велик. Рассмотрим несколько примеров. **Упражнение 2.1.** Оценить величины волны де Бройля: а) для теннисного мяча с массой  $m = 100\text{г}$ , летящего со скоростью  $v = 20\text{м/с}$ , б) для электрона, прошедшего разность потенциалов 100В. **Приведите решение.**

### 2.2. Экспериментальное подтверждение гипотезы де Бройля

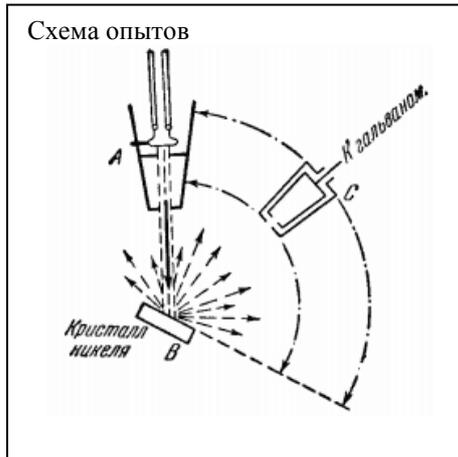
Гипотеза де Бройля была блестяще оправдана экспериментально. Было показано, что пучки электронов, протонов и даже целых атомов обнаруживают явления интерференции и дифракции совершенно также как свет или рентгеновские лучи.

Опыты Дэвиссона и Джермера (1927 г)<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Принц Луи де Бройль (род. 1892г) - потомок королей и будущий нобелевский лауреат

<sup>2</sup> Интерактивная модель опыта: <http://journal.pspu.ru/articles/83-interaktivnaya-model-opyta>

Дифракция электронов была открыта американскими физиками Клинтоном Дэвиссоном и Лестером Джермером, наблюдавшими рассеяние электронов монокристаллом никеля. Изобразим схему опытов (рис.4.2.1).



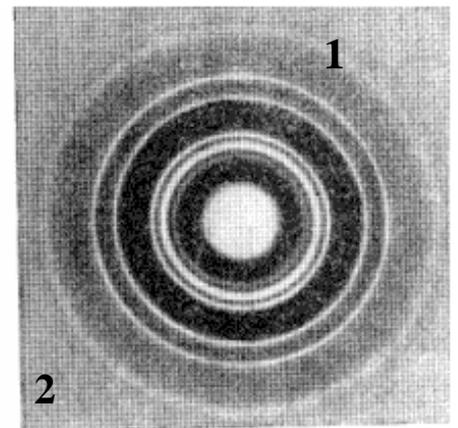
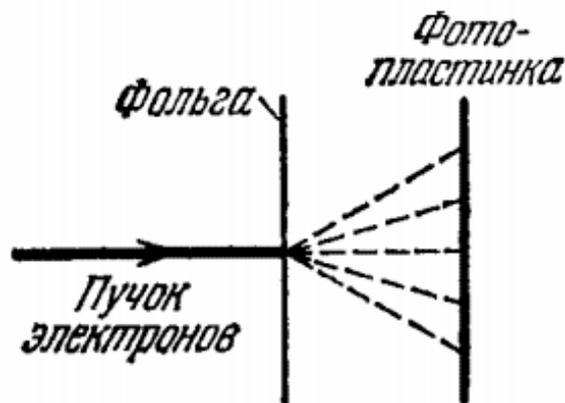
Пояснения к рис. 4.2.1

Рис.2.1. Схема опытов Дэвиссона и Джермера.

Параллельный пучок электронов определенной скорости, получаемый при помощи электронной пушки, направлялся на кристалл никеля, отраженные электроны улавливались коллектором, соединенным с гальванометром. Коллектор мог устанавливаться под любым углом относительно падающего пучка, оставаясь все время в одной плоскости. Измеряя силу тока коллектора при разных его положениях, можно было судить об интенсивности отражения в различных направлениях. С классической точки зрения электроны, обладающие произвольной кинетической энергией, могут рассеиваться под всевозможными углами в соответствии с законами геометрической оптики. Однако, как показали Дэвиссон и Джермер при рассеянии электронов от поверхности монокристалла никеля получается отчетливая дифракционная картина. Оказалось, что максимумы интенсивности отраженных электронов лежат под углами, которые могут быть вычислены из уравнения Вульфа-Брэггов, которое ранее было получено из экспериментов по дифракции рентгеновских лучей.<sup>3</sup> Длина волны, сопровождающая движение электрона и определенная по формуле Вульфа-Брэггов, оказалась равной длине де-бройлевской волны, определяемой формулой (10):  $\lambda_B = h/p$ .

Опыты П.С. Тартаковского (ЛГУ, 1928г.) и Дж.Томсона (Эбердинский университет, 1928г.)

Вскоре после опытов ДД волновые свойства электронов были обнаружены Тартаковским П.С.(относительно медленные электроны с энергией 1700эВ) и Дж.Томсоном (быстрые электроны 17.5-56.5кэВ).



а

б

Рис.2.2.Схемы опытов Тартаковского П.С. и Томсона Дж.(а), дифракционная картина, наблюдаемая на фотопластинке (б).

<sup>3</sup> Отражение рентгеновских лучей происходит лишь для определенных длин волн, удовлетворяющих условию Вульфа-Брэггов  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , где  $\lambda$ -длина волны излучения,  $n$ -порядок отражения,  $d$ -межплоскостное расстояние в кристалле,  $\theta$ -угол скольжения.

Опыты состояли в прохождении пучков электронов сквозь тонкие пленки ( $\sim 0.1 \mu\text{м}$ ) с **поликристаллической структурой**. При этом на фотопластинке отмечалась система дифракционных колец, образованная рассеянными электронами. Были получены фотографии дифракционных картин, наблюдаемых при дифракции пучка электронов, прошедших сквозь тонкие пленки золота и меди.

### 2.3.\*Дифракция электронов. Электронография.

Позднее было показано, что не только электроны, но и протоны и нейтроны обладают волновыми свойствами: при их попадании на кристалл обнаруживается явление дифракции. Это привело к созданию новых методов исследования структуры материалов наряду с рентгеноструктурным анализом – электронография, нейтронография. Дифракционные эффекты для электронов имеют место лишь при условии, что длина волны де Бройля, связанная с электроном, имеет порядок величины межатомного расстояния в веществе. Электроны имеют значительно меньшую проникающую способность, чем рентгеновские лучи, поэтому электронография чаще используется для исследования структуры поверхностей твердых тел.

Открытие волновых свойств электронов привело к появлению новой отрасли науки, получившей название электронной оптики и нового прибора – **электронного микроскопа**.

Разрешающая способность электронного микроскопа определяется длиной волны применяемого излучения. Длины волн де Бройля электронов зависят от скорости электронов. Используя в ЭМ большие ускоряющие напряжения, можно получить электроны с очень большими скоростями, а значит с очень малыми длинами волн де Бройля. Тем самым разрешающая способность ЭМ может оказаться много больше разрешающей способности оптического микроскопа (при напряжении порядка 50-100 кВ, разрешающая способность порядка 2 нм).

### 2.4. Волновой пакет

После обнаружения волновых свойств у микрочастиц вещества и установления двойственной корпускулярно-волновой их природы была сделана попытка рассматривать частицы как волновые пакеты<sup>4</sup> сколь угодно малой протяженности и таким образом «освободиться» от двойственной природы частиц.

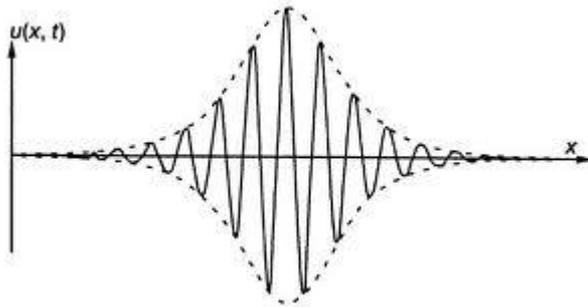


Рис.2.3. Волновой пакет.

Такое представление как будто соответствовало тому, что частица локализована в данный момент времени в определенной малой области пространства. С другой стороны, эта гипотеза как будто подтверждалась тем, что групповая скорость распределения максимума амплитуды узкого волнового пакета совпадает со скоростью частицы. Но эта гипотеза оказалась ошибочной. Дело в том, что все составляющие волнового пакета распространяются независимо друг от друга. Фазовые скорости распространения отдельных составляющих волнового пакета различны и волновой пакет расплывается. Для частиц с малой массой порядка массы электрона время расплывания ВП  $\sim 10^{-26}$  с. Таким образом, попытка «избавиться» от корпускулярно-волнового дуализма с помощью представления частицы в виде волнового пакета не удалась.

Отметим, что волны де Бройля не являются электромагнитными. Электромагнитная волна – это распространяющееся в пространстве переменное электромагнитное поле. С равномерно и прямолинейно движущимися заряженными частицами, как известно, не связано распространение электромагнитных волн. Волновые свойства электронов, как было показано, наблюдаются и в случае их равномерного движения, т.е. электромагнитная природа волн де Бройля полностью исключается. Волны де Бройля имеют специфическую квантовую природу, не имеющую аналогии в классической физике.

<sup>4</sup> Волновой пакет - волновое образование из колебаний произвольной природы, представляющее собой суперпозицию плоских МХ волн с близкими значениями частот и волновых векторов

### 2.5. Статистическое толкование волн де Бройля. Вероятность местоположения частицы

Итак, экспериментально доказано, что волна де Б. Правильно описывает состояние свободной частицы. Однако стоял непростой вопрос о физическом смысле волны де Бройля. Ответ на этот вопрос дал Макс Борн: «Интенсивность волн де Бройля в данной точке пространства пропорциональна вероятности обнаружить частицу в этом месте пространства».

Некоторое пояснение этого положения дадим на примере опыта Тартаковского (рис.2.2, б). В точках типа «1» интенсивность волн де Бройля не равна 0 (в эти точки, принадлежащие дифракционным кольцам, электроны с определенной вероятностью попадут). В точках типа «2», не принадлежащих кольцам, интенсивность волны де Бройля равна 0 (в эти точки электроны не попадут). **Таким образом, из опытов по дифракции электронов следовало, что имеет место неодинаковое распределение пучков электронов, отраженных или рассеянных по различным направлениям – в некоторых направлениях наблюдается большее число электронов, чем во всех других.**

С волновой точки зрения наличие максимумов числа электронов в некоторых направлениях означает, что эти направления соответствуют наибольшей интенсивности волн де Бройля. Иначе, интенсивность волны де Бройля в данной точке пространства определяет число электронов, попавших в эту точку за 1с. Это и послужило основанием для своеобразного, статистического или вероятностного толкования волн де Бройля, приведенному выше.

Известно, что интенсивность волны пропорциональна квадрату модуля амплитуды волны.<sup>5</sup> Таким образом, квадрат модуля амплитуды волн де Бройля в данной точке является мерой вероятности того, что свободная частица обнаруживается в этой точке.

**Функция  $\Psi(x,y,z,t)$ , приведенная в (9), описывает волну де Бройля, сопутствующую движению свободной частицы, и называется ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИЕЙ. Таким образом, квадрат модуля волновой функции дает вероятность обнаружить частицу в точке с координатами  $x,y,z$  в момент времени  $t$ .**

Поскольку волновая функция (ВФ) дана в комплексном виде, то квадрат амплитудного значения ВФ определяется как

$$|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*,$$

где  $\Psi^*$  - сопряженное значение функции  $\Psi$ .<sup>6</sup> Поэтому вероятность  $d\eta$  обнаружить электрон в элементе объема  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$  пропорциональна величине этого элемента (элемент  $dV$  ограничен координатами  $x, x+dx; y, y+dy; z, z+dz$ ) и будет определяться как

$$d\eta = |\Psi(x,y,z,t)|^2 = \Psi \cdot \Psi^* \cdot dV.$$

**Величина  $\frac{d\eta}{dV} = |\Psi|^2$  - имеет смысл плотности вероятности, т.е. определяет вероятность**

**пребывания частицы в данной точке пространства.** Такая интерпретация волновой функции  $\Psi$  объясняет, почему волны де Бройля иногда называют «волнами вероятности». Поскольку существование рассматриваемого электрона является достоверностью, то интеграл от  $d\eta$ , взятый по всему пространству, должен быть равен 1:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta = 1.$$

Следовательно, ВФ электрона должна удовлетворять условию:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi \cdot \Psi^* \cdot dV = 1.$$

До сих пор речь шла о свободных частицах (т.е. о частицах, на которые не действуют никакие силы, а значит, они движутся равномерно и прямолинейно с постоянным импульсом и кинетической энергией), состояние которых описывается волновой функцией в виде уравнения волны де Бройля. Но частицы могут находиться в сложных условиях, например, электрон в атоме, и двигаться во внешних электрических или магнитных полях. **Во всех случаях состояние частицы описывается функцией координат и времени, которая называется ВФ.<sup>7</sup> Во всех случаях квадрат модуля ВФ дает вероятность обнаружить частицу в точке с координатами  $x,y,z$  в момент времени  $t$ .**

<sup>5</sup> Амплитуда волны может быть комплексной величиной, но ее квадрат должен быть действительной величиной, поэтому берется  $|A|^2 = A \cdot A^*$

<sup>6</sup>  $c = a + ib, c^* = a - ib$ ,  $c$  и  $c^*$  - комплексно-сопряженные, отличающиеся только знаком перед мнимой единицей

<sup>7</sup> ВФ – комплексная функция, описывающая состояние квантовомеханической системы

## 2.6. Соотношение неопределенностей Гейзенберга

Поведению микрочастиц (электронов, протонов, атомов, фотонов и т.д.) свойственен корпускулярно-волновой дуализм (КВД). В одних условиях они проявляют себя как волны, в других – как отдельные корпускулы.

Существование столь различных свойств не может быть объяснено в рамках классической механики. Это приводит к предположению, что некоторые понятия классической механики, выработанные на основе опытов с макротелами, неприменимы к элементарным частицам. Например, в классической механике для движущегося тела или материальной точки всегда можно одновременно определить и скорость (импульс), и координаты; можно рассчитать и траекторию движения. Для микрочастиц, ввиду их волновых свойств, одновременные значения координат и импульса не существуют: если импульс частицы  $p_x$  имеет определенное значение, то местоположение ее, т.е. координата  $x$  не имеет определенного значения, и наоборот.

Т.е. не все физические величины, характеризующие микрочастицы могут быть одновременно измерены (определены) точно. Например, координата и соответствующая составляющая импульса. Рассматривая соотношения между точностями определения координаты и импульса в квантовой механике были получены следующие соотношения:

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

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

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

Эти формулы называются соотношениями неопределенностей Гейзенберга (СНГ).<sup>8</sup>  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  – точности определения (измерения) координат частицы,  $\Delta p_x$ ,  $\Delta p_y$ ,  $\Delta p_z$  – точности определения проекций импульса на оси координат.

**Невозможно одновременно точно измерить координату микрочастицы и проекцию импульса на эту ось координат.**

Из СНГ следует, что чем точнее определяется координата частицы, тем менее точно одновременно можно измерить проекцию импульса на эту ось координат.

СНГ являются существенной частью квантовой теории, оно свидетельствует о том, что классические понятия координаты и импульса применимы к микрочастицам лишь в пределах, устанавливаемых СНГ.

Понятия координаты и импульса были введены в классической физике для характеристики движения обычных тел. Эксперименты же показывают, что эти классические представления неприменимы в микромире или применимы с некоторыми ограничениями. Рассмотрим несколько частных случаев (**Упражнение 2.2**).

1. Допустим, что у летящей дробинки массой 0.1г скорость определена с точностью  $\Delta v_x = 10^{-8}$  м/с. Выясним, какова при этом будет неопределенность в ее координате.

Т.е. практически положение дробинки будет определено точно. **Следовательно, для тел большой массы СНГ не имеет практического значения.** Для этих тел, в согласии с классической механикой можно считать возможным одновременное задание координат и импульсов, а значит, траекторий движения.

2. Допустим, что пучок электронов движется вдоль оси электронно-лучевой трубки со скоростью  $v_x = 10^6$  м/с, и эта скорость определена с точностью до 0.01%, т.е.  $\Delta v_x = 10^{-4} v_x = 100$  м/с. Соотношение  $\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \hbar/m$  позволяет нам определить неопределенность в координате электронов пучка:

Столь малое значение  $\Delta x$  показывает, что координаты электронов определяются с достаточно высокой степенью точности и поэтому понятие траектории движения электронов в трубке имеет смысл.

3. Рассмотрим движение электронов в атоме. Размеры атома  $\sim 10^{-10}$  м. Естественно, что в наиболее грубом случае можно определить координату электрона с точностью до размеров атома, т.е.  $\Delta x$

<sup>8</sup> Гейзенберг Вернер (1901-1976гг)- нем.физик-теоретик.СН-1927,матричный вариант квантовой механики. Ноб.премия 1932г.

$\sim 10^{-10}$  м. Тогда неопределенность в его скорости будет иметь порядок  $\Delta v_x \sim \underline{\hspace{10em}}$ .

Но сама скорость движения электрона в атоме имеет порядок  $\sim 10^6$  м/с ( $v_1 = 2 \cdot 10^6$  м/с), поэтому бессмысленно говорить об определенной скорости атомного электрона, о его траектории, нельзя и сам электрон в атоме представлять себе в виде обычной частицы.

**Обобщим вышесказанное.** Волновые свойства частиц характеризуются длиной волны де Бройля  $\lambda_B = h/p$ . В тех случаях, когда размеры области движения частицы (области локализации частицы) или размеры ее амплитуды колебания велики по сравнению с величиной ее длины волны де Бройля (как, например, при движении частиц в вакуумных трубках), можно применять законы и понятия классической механики, и они, как показывает ШНГ, дадут достаточно точные результаты. Но, если линейные размеры, характеризующие явления, сравнимы с длинами волн де Бройля частицы (например, при движении электрона в атоме), то законы и понятия классической механики теряют силу. Таким образом, нельзя говорить о движении электрона в атоме по заданной траектории с точно заданной в каждой точке скоростью. Ясно, что понятие траектории должно применяться в современной физике с большой осторожностью.

Понятие траектории имеет смысл лишь в тех случаях, когда неопределенности  $\Delta v_x$  и  $\Delta x$  скорости и координаты частицы, определяемые ШНГ,  $\ll$  самих значений  $v_x$  и  $x$  (то же самое и о других координатах и проекциях импульса).