

Е. М. Овсюк, В. М. Редьков

Начала квантовой механики

1 Уравнение Шредингера

Невозможность в рамках теории Бора объяснить ряд экспериментальных фактов вынудило физиков искать новые пути для решения проблем атомной физики.

Два появившихся в науке в связи с этим направления сначала развивались отдельно друг от друга, но затем объединились в одну теорию – квантовую механику.

Первое направление возникло в 1925 г., его основные положения были сформулированы Гейзенбергом, Борном и Бором. Характерной чертой этого направления был отказ от использования механических моделей для атомных систем.

Целью новой механики было предложено считать не раскрытие детальной физической картины явлений, происходящих внутри этих систем в пространстве и времени, а точное предсказание измеряемых на опыте физических величин.

Таковыми величинами являются спектральные линии (их длины волн или частоты) и связанные с их возникновением энергетические уровни атомов (корни такого понимания лежали в теории Бора).

Экспериментально не наблюдаемые величины: положение электронов на его орбите, вид орбиты, скорость движения электронов по орбите – новой теорией не рассматриваются.

Математические основы новой (атомной) механики были сформулированы при помощи крайне абстрактного и мало знакомого физикам того времени аппарата матричной алгебры.

В 1926 г. Шредингер дал другую математическую формулировку квантовой механики и доказал, что обе формулировки – гейзенберговская и его – эквивалентны друг другу.

Математический аппарата Шредингера был проще и привычнее для физиков, так как сводился к теории уравнений, разработанной ранее математически и уже освоенному физиками. Физическое истолкование своей теории Шредингер связывал с идеями де Бройля. По этой причине его механика получила название волновой механики.

Мы будем рассматривать уравнение Шредингера как некоторый постулат, следствия которого в определенных условиях согласуются с опытом.

Запишем сначала стационарное уравнение Шредингера. Оно позволяет в принципе вычислять все возможные разрешенные значения энергии, характеризующие состояния квантовой системы.

Для этого введем некоторую (волновую) функцию координат $\Psi(x)$, ее физический смысл который поясним позже. Согласно Шредингеру, волновая функция должна подчиняться уравнению:

$$\hat{H}(x)\Psi(x) = E\Psi(x), \quad \hat{H}(x) = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta + U(x),$$
$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}; \quad (1.1)$$

здесь $U(x)$ обозначает потенциальную функцию (она берется из классической механики). Волновые функции, вообще говоря, должны быть комплексными. Буква E обозначает значения энергии, которые могут характеризовать состояние атомной системы.

Конкретизация физической системы осуществляется через выбор потенциальной функции $U(x)$. Меняя явный вид функции $U(x)$, меняем физическую систему, которую анализируем с помощью уравнения Шредингера.

Важным является следующее свойство: уравнения Шредингера имеют конечные, непрерывные и однозначные решения $\Psi(x)$ только в том случае, если параметр E имеет некоторые определенные дискретные значения, называемые собственными значениями оператора Шредингера.

Каждому такому собственному значению отвечает одно или несколько решений уравнения Шредингера, эти решения описывают некоторые разные состояния атомной системы. Эти состояния можно изучать экспериментально, следуя логике теорит Бора.

Несомненное преимущество новой волновой механики Шредингера заключалось в том, что все ее следствия вытекают непосредственно из уравнения с одной и той же структурой. Кроме того, теория Шредингера допускала усложнение физических систем. Сам аппарат Шредингера базировался на строгих математических методах.

Нам очень повезло: первая попытка применить уравнение к атому водорода привела к успеху, удалось объяснить спектральную серию Бальмера.

Уравнение (1.1) – не самое общее. Можно сказать, что оно описывает взаимодействия заряженных частиц только с электрическими полями. Например, частица с зарядом e может взаимодействовать с кулоновским полем ядра (атом водорода):

$$U(r) = eA_0 = \frac{e^2}{r} .$$

Чтобы описывать взаимодействие с магнитными полями, гамильтониан Шредингера обобщается таким образом:

$$\hat{H} = \frac{1}{2M} \sum_j \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x^j} - \frac{e}{c} A_j \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x^j} - \frac{e}{c} A_j \right), \quad (1.2)$$

где A_j – 3-векторный потенциал магнитного поля ($\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$).

Существует нестационарное уравнение Шредингера. Оно было предложено, чтобы описывать поведение квантовых частиц в электромагнитных полях, зависящих от времени:

$$\begin{aligned} & \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eA_0(x) \right) \Psi(t, x) = \\ & = \frac{1}{2M} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x^j} - \frac{e}{c} A_j \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x^j} - \frac{e}{c} A_j \right) \Psi(t, x). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Нестационарное уравнение Шредингера в статических (не зависящих от времени) полях имеет вид

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eA_0 \right) \Psi(t, x) = \hat{H} \Psi(t, x); \quad (1.4)$$

решения этого уравнения могут строиться в виде

$$\Psi(t, x) = e^{-iEt/\hbar} \Psi(x) \implies \hat{H}(x) \Psi(x) = E \Psi(x); \quad (22.1.5)$$

с учетом чего после разделения переменных приходим к стационарному уравнению Шредингера.

Если уравнение (1.4) допускает только дискретный набор квантовых состояний: E_1, E_2, E_3, \dots , то в силу линейности уравнения Шредингера любая линейная комбинация соответствующих этим стационарным решениям также представляет собой решение уравнения Шредингера, следовательно, описывает некоторое (уже нестационарное) состояние системы:

$$\Psi(t, x) = c_1 e^{-iE_1 t/\hbar} \psi_1(x) + c_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \psi_2(x) + \dots \quad (1.6)$$

Если помимо дискретного спектра энергий уравнение Шредингера допускает и непрерывную часть, то в суперпозицию добавляются соответствующие слагаемые:

$$\Psi(t, x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) + \int c_E e^{-iEt/\hbar} \psi_E(x) dE . \quad (1.7)$$

Если дискретного спектра нет, то суперпозиция включает только интегральную часть

$$\Psi(t, x) = \int c_E e^{-iEt/\hbar} \psi_E(x) dE . \quad (1.8)$$

2 Описание атома водорода в теории Шредингера

Атому водорода в теории Шредингера соответствует следующий оператор энергии (используем выражение для потенциальной функции поля кулоновского притяжения электрона к ядру):

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + U(r), \quad U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (2.1)$$

где \hat{H}_0 обозначает оператор энергии свободной частицы.

Ввиду сферической симметрии задачи, удобно использовать выражение для оператора энергии в сферической системе координат

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta;$$

преобразованный к этим координатам оператор \hat{H}_0 имеет вид

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right]. \quad (2.2)$$

Симметрия системы подсказывает возможную структуру решения уравнения $\hat{H}\Psi = E\Psi$:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = f(r)Y(\theta, \phi). \quad (2.3)$$

В явном виде уравнение Шредингера для разрешенных волновых функций атома водорода выглядит так:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right) + U(r) \right] f Y = E f(r)Y(\theta, \phi). \quad (2.4)$$

Дальше используем известный в математике метод разделения переменных. Для этого уравнение (2.4) переписываем в виде

$$\frac{1}{f} \left(\frac{df^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df}{dr} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} (E - U) + \frac{1}{Y} \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} Y + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y \right) = 0. \quad (2.5)$$

Отделим переменные θ, ϕ от радиальной переменной r :

$$\left[\frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \Lambda Y(\theta, \phi), \quad (2.6)$$

$$\left[\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{\Lambda}{r^2} \right] + \frac{2M}{\hbar^2} (E - U(r)) f = 0; \quad (2.7)$$

здесь Λ – так называемая постоянная разделения.

Задача (2.6) хорошо известна в математической физике, она была решена задолго до возникновения квантовой механики. Для нас существенными являются следующие ее свойства: однозначные, конечные и непрерывные решения существуют только при некоторых специальных значениях Λ :

$$\Lambda = -l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (2.8)$$

Причем при каждом фиксированном значении l существует $(2l+1)$ разных решений:

$$Y = Y_{lm} = e^{im\phi} \Theta_{lm}(\theta), \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l. \quad (2.9)$$

Таким образом, задача анализа атома водорода сводится к исследованию следующего радиального уравнения (см. (2.7)):

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2M}{\hbar^2} (E - U) \right] f = 0. \quad (2.10)$$

Выясним, как выглядят решения около $r = 0$. В этой области можно отбросить малые члены (на фоне r^{-2} можно отбросить член $U(r)$, пропорциональный r^{-1}):

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f = 0, \quad f \sim r^a,$$

$$a(a-1) + 2a - l(l+1) = 0 \quad \implies \quad a = l, -l-1.$$

Из двух возможных решений с поведением согласно

$$f \sim r^l, \quad f \sim \frac{1}{r^{l+1}}$$

в качестве пригодных по соображениям конечности будем рассматривать только решения первого типа:

$$r \rightarrow 0, \quad f \sim r^l. \quad (2.11)$$

Рассмотрим поведение решений на бесконечности. В этой области имеем

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2ME}{\hbar^2} \right] f = 0, \quad f \sim e^{br},$$

$$b^2 + \frac{2ME}{\hbar^2} = 0, \quad b = \pm \frac{\sqrt{-2ME}}{\hbar}.$$

Отмечаем, что затухающие на бесконечности решения радиального уравнения возможны только при отрицательных собственных значениях энергии:

$$E < 0, \quad f \sim e^{-\sqrt{-2ME}/\hbar r}. \quad (2.12)$$

Теперь перейдем к построению решений радиального уравнения во всей области изменения переменной r . Для этого

перейдем к безразмерной переменной

$$br = x, \quad \frac{d}{dr} = b \frac{d}{dx},$$

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} - \frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{2M}{b^2 \hbar^2} \left(E + \frac{e^2 b}{4\pi\epsilon_0 x} \right) \right] f = 0. \quad (2.13)$$

Для сокращения записи последующих формул введем обозначения

$$\frac{2M}{\hbar^2 b} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = B > 0;$$

тогда уравнение принимает вид

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} - 1 + \frac{B}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] f = 0. \quad (2.14)$$

Решение ищем в виде $f = x^l e^{-x} F(x)$, где $F(x)$ – неизвестная функция. Вычислим первую и вторую производные:

$$f' = l x^{l-1} e^{-x} F - x^l e^{-x} F + x^l e^{-x} F',$$

$$f'' = l(l-1)x^{l-2}e^{-x}F - lx^{l-1}e^{-x}F + lx^{l-1}e^{-x}F' - \\ -lx^{l-1}e^{-x}F + x^le^{-x}F - x^le^{-x}F' + lx^{l-1}e^{-x}F' - x^le^{-x}F' + x^le^{-x}F'' ;$$

подставим их в (2.11):

$$l(l-1)x^{-2}F - 2lx^{-1}F + 2lx^{-1}F' + F - 2F' + F'' + \\ + 2lx^{-2}F - 2x^{-1}F + 2x^{-1}F' - F + Bx^{-1}F - l(l+1)x^{-2}F = 0 .$$

После приведения подобных членов получаем простое уравнение

$$F'' + \left(\frac{2l}{x} + \frac{2}{x} - 2\right) F' + \frac{[-2l - 2 + B]}{x} F = 0 ,$$

или

$$xF'' + (2l + 2 - 2x) F' + [-2l - 2 + B] F = 0 .$$

Если перейти к переменной $z = 2x$, то последнее уравнение трансформируется в

$$z \frac{d^2F}{dz^2} + (2l + 2 - z) \frac{dF}{dz} + \left(\frac{B}{2} - l - 1\right) F = 0 , \quad (2.15)$$

т. е. сводится к вырожденному гипергеометрическому виду¹

$$z F'' + (c - z)F' - \alpha F = 0 .$$

В частности, известно, что условием обрыва ряда до полинома имеет вид

$$\alpha = -n, \quad n = 0, 1, 2, \dots ;$$

это требование важно, поскольку полином любой конечной степени на бесконечности будет скомпенсирован экспоненциальным фактом e^{-x} . Тем самым, полное решение будет обращаться в нуль на бесконечности. Условие полиномиальности приводит к следующему правилу квантования уровней энергии:

$$-\frac{B}{2} + l + 1 = -n \quad \Longrightarrow \quad \frac{B}{2} = n + l + 1 > 0 . \quad (2.16)$$

¹Это детально разработанный раздел в математике, известно много свойств этих функций и соотношений, которым они подчиняются.

отсюда, учитывая выражение для параметра B , находим

$$\frac{M}{\hbar^2 b} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = n + l + 1 \quad \Longrightarrow \quad \left[\frac{M}{\hbar^2(n + l + 1)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 = -\frac{2ME}{\hbar^2},$$

т. е.

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \frac{M}{\hbar^2} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{(n + l + 1)^2}. \quad (2.17)$$

Эта формула объяснила происхождение серии спектральных линий Бальмера.

При фиксированной энергии может быть несколько разных решений уравнения Шредингера, поскольку энергия определяется параметром $(n + l + 1) > 0$. Например,

$$n + l + 1 = 1 \quad \Longrightarrow \quad (n = 0, l = 0);$$

$$n + l + 1 = 2 \quad \Longrightarrow \quad (n = 0, l = 1); \quad (n = 1, l = 0);$$

$$n + l + 1 = 3 \quad \Longrightarrow \quad (n = 0, l = 2); \quad (n = 1, l = 1), \quad (n = 2, l = 0);$$

и т. д.

То есть уровни энергии атома водорода вырождены по квантовому числу l , также следует помнить о вырождении по квантовому числу $m = -l, \dots, +l$. Это означает, что помимо этих найденных состояний возможно существование и других (суперпозиционных) состояний атома водорода.

Если в задаче о частице в поле Кулона не накладывать требований обращения в нуль в точках $r = 0, r = \infty$, то возникают решения с неквантованными (недискретными) уровнями энергии, которые относятся к непрерывной части энергетического спектра. Эти решения описывают состояния рассеяния частиц в поле ядра.

Здесь есть аналогия с классической механикой: например, траекториями планет в гравитационном поле Солнца могут быть замкнутыми эллипсами, но могут быть и незамкнутыми гиперболами.

3 Вероятностная интерпретация волновой функции $\Psi(x, y, z)$

Обращаем внимание на то, что в приведенных выше примерах не возникало понятия траектории электрона (находящегося по действию заряженного ядра).

Все что у нас есть – это уравнение Шредингера и его комплекснозначные решения Ψ и постулат: собственные значения гамильтониана (получаемые при решении уравнения Шредингера) – это значения энергии, которые мы приписываем соответствующим состояниям электрона Ψ_E в атоме.

Трудно отказаться полностью от привычных пространственно-временных представлений, говоря об атомах или других очень малых микросистемах, даже несмотря на то, что просто подсмотреть внутрь и увидеть, как там все устроено, у нас возможности нет.

Заметим, что в некоторых специальных ситуациях, например, при дифракции электронов на кристаллических решетках, возможность установить экспериментально, куда попал электрон после прохождения решетки, у нас все же есть. Чтобы интерпретировать и понимать атомные явления, желательно сохранить в рассуждениях какие-то представления, связанные с пространством и временем.

Удалось выработать лишь следующее понимание присутствия пространственных соображений в квантовой механике. При нормировке волновой функции в некотором состоянии на единицу (для связанных состояний системы это всегда возможно)

$$\int_V \Psi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z) dx dy dz = 1; \quad (3.1)$$

квадрат модуля волновой функции определяет вероятность нахождения (обнаружения) частицы около точки с координатами (x, y, z) :

$$dW = | \Psi^2(x, y, z) | dx dy dz . \quad (3.2)$$

Неправильно представлять себе, что частица одновременно находится везде. Если попытаться экспериментальными средствами обнаружить ее около точки с координатами (x, y, z) , то вероятность этого и определяется квадратом модуля волновой функции.

Это правило ниоткуда не следует, это понимание волновой функции выработано в результате анализа возможности эксперимента с микрообъектами.

Например, применяя это правило к атому, все, что мы можем узнать из теории Шредингера об устройстве атома в смысле его пространственной структуры, заключается в одной формуле

$$dW = f_{nl}^*(r)f_{nl}(r)Y_{lm}^*(\theta, \phi)Y_{lm}(\theta, \phi) dV,$$

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi . \quad (3.3)$$

Вся информация о пространственной структуре атома водорода содержится в явном виде функций $f_{nl}(r)$ и $Y_{lm}(\theta, \phi)$.

Структура сложных многоэлектронных атомов еще более запутанная, и квантовая механика призвана ее описывать.

Зная о вероятностной интерпретации волновых функций, становится более понятными требования, накладываемые на волновые функции.

Например, при анализе атома водорода мы требуем, чтобы волновая функция стремилась к нулю в месте нахождения ядра и далеко от ядра (на бесконечности):

$$r \rightarrow 0, \Psi \rightarrow 0; \quad r \rightarrow \infty, \Psi \rightarrow 0. \quad (3.4)$$

Вместо траекторий, как пространственных образов, представляющих механическое движение в системе, существует пространственная картина распределения плотности вероятности обнаружения частиц в разных точках вокруг ядра.

В контексте вероятностной интерпретации рассмотрим свойство линейности уравнения Шредингера. Оно приводит к тому, что линейные комбинации решений уравнения также дают

возможные решения этого уравнения:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_1 &= E\Psi_1, \quad \hat{H}\Psi_2 = E\Psi_2 \quad \implies \\ \hat{H}(a\Psi_1 + b\Psi_2) &= E(a\Psi_1 + b\Psi_2),\end{aligned}\tag{3.5}$$

которые описывают некоторые состояния этой системы.

Как к этому математическому факту относиться с точки зрения физики? Экспериментально наблюдаемая дифракция электронов и аналогия этого явления дифракции для электромагнитных волн, указывают на то, что и в квантовой механике нужно рассматривать такие суперпозиции волновых функций, как отвечающие возможным состояниям микросистемы.

В частности, это означает, что если есть вырождение уровней, то помимо состояний

$$E_N, \quad \Psi_1, \dots, \Psi_N$$

допустимо существование их суперпозиционных состояний

$$E, \quad \Psi = c_1\Psi_1 + \dots + c_N\Psi_N.$$

Напомним, что в классической механике ничего подобного не было (если только речь не шла о сложении движений вдоль разных осей координат). Но в теории электромагнитного поля – это хорошо освоенный принцип, позволяющий строить сложные поля из более простых.

Принятие принципа суперпозиции как физического требует определения физического смысла коэффициентов c_i в линейных разложениях вида

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + \dots + c_N \Psi_N . \quad (3.8)$$

Если функция Ψ из (3.8) нормирована на 1:

$$\int_V (c_1 \Psi_1 + \dots + c_N \Psi_N)^* (c_1 \Psi_1 + \dots + c_N \Psi_N) dV = 1 , \quad (3.9)$$

тогда, проводя измерения на системой в состоянии с волновой функцией Ψ , мы будем с разными вероятностями обнаруживать систему в каждом из состояний $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_i$; эти вероятности задаются коэффициентами c_i :

$$W_1 = |c_1|^2, \quad W_2 = |c_2|^2, \quad \dots, \quad W_N = |c_N|^2 . \quad (3.10)$$

4 Операторы физических величин: координат, импульса, момента импульса

В квантовой механике каждой измеримой физической величине сопоставляется некоторый оператор. Есть определенные правила такого сопоставления. Простой и уже знакомый пример – оператор энергии:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta + U(x).$$

Можно заметить, что если определить оператор импульса как

$$\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\nabla, \quad (4.1)$$

то оператор энергии можно представить в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + U(x); \quad (4.2a)$$

это операторное обобщение знакомой формулы из классической механики

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} + U(x) . \quad (4.2b)$$

По аналогии с уравнением Шредингера напишем уравнение для собственных значений оператора импульса:

$$\hat{\mathbf{P}} \Psi(\mathbf{r}) = \mathbf{p} \Psi(\mathbf{r}) , \quad -i\hbar \partial_k \Psi(\mathbf{r}) = p_k \Psi(\mathbf{r}) ; \quad (4.3a)$$

его решением является волновая функция в виде плоской волны

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = C e^{+i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} . \quad (4.3b)$$

Заметим, что вероятностная интерпретация волновой функции дает здесь неожиданный результат: при фиксированном значении импульса вероятность обнаружить частицу во всех точках не равна нулю и одинакова для всех точек:

$$W(x) dx dy dz = |C|^2 . \quad (4.3c)$$

Обычно, чтобы уйти от неприятного вопроса о нормировке (при интегрировании по всему пространству приходится

умножать на бесконечный объем), рассматриваем частицу в конечном объеме. Тогда условие нормировки вероятности позволяет зафиксировать постоянную C :

$$\int_V W(x, y, z) dV = |C|^2 V = 1 \quad \Rightarrow$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{V}}, \quad \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{+i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \quad (4.3d)$$

Нужно обратить внимание, что согласно формуле (4.3d) волновая функция Ψ имеет размерность:

$$|\Psi| = \frac{1}{L^{3/2}}.$$

В теории Шредингера физической величине – координате x – отвечает оператор $\hat{x} = x$. Не имеет смысла спрашивать, почему так. Это определение и договоренность о терминах. Попробуем решить уравнение на собственные значения для

этого оператора (для простоты рассматриваем одномерный случай)

$$\hat{x}\Psi_{x^0}(x) = x^0 \Psi_{x^0}(x) \implies \Psi_{x^0}(x) = \begin{cases} 0, & x \neq x^0, \\ 1, & x = x^0. \end{cases} \quad (4.4)$$

Отмечаем, что между функциями с фиксированным значением импульса и с фиксированным значением координаты (или трех координат в случае 3-мерной задачи) нет ничего общего.

Точное знание измеренного импульса означает, что мы ничего не знаем о координатах частицы (она может быть обнаружена с равной вероятностью во всех точках пространства). Можно показать справедливость и обратного утверждения: точное знание координат частицы означает, что импульс у нее может быть любым (можно вспомнить о дифракции на малом отверстии).

В классической механике еще одна величина играла важную роль: момент импульса частицы. В квантовой механике по определению вектору момента импульса соответствует оператор с тремя компонентами:

$$\hat{L}_1 = x_2 \hat{P}_3 - x_3 \hat{P}_1, \quad \hat{L}_2 = x_3 \hat{P}_1 - x_1 \hat{P}_3, \quad \hat{L}_3 = x_1 \hat{P}_2 - x_2 \hat{P}_1. \quad (4.5)$$

Роль этих трех операторов в квантовой механике, в частности, в объяснении свойств элементов таблицы Менделеева, огромна.

5 Одновременная измеримость физических величин и коммутаторы

Выше мы отмечали, что не удастся построить волновые функции, которые были бы одновременно собственными функциями и оператора импульса и оператора координат. Также при построении решений уравнения Шредингера для атома водорода можно отметить что существуют вполне

определенные операторы, одновременно диагонализующиеся вместе с энергией: квадрат и третья проекция полного момента импульса.

Общая физическая идея заключается в следующем: невозможно одновременно измерить все, что мы хотим. Например нельзя одновременно измерить вектор импульса \mathbf{p} и три координаты \mathbf{r} ; волновых функций, отвечающих таким состояниям, нельзя построить.

Основной вопрос здесь следующий: какие физические величины можно измерять одновременно, а какие – нет? Ответ дается известным в математике критерием, возникшим при анализе метода разделения переменных в дифференциальных уравнениях: если два линейных оператора коммутируют между собой, то можно построить функции, которые будут собственными функциями одновременно для обоих операторов:

$$\hat{f} \hat{g} = \hat{g} \hat{f} \quad \Longrightarrow \quad \hat{f} \Psi = f \Psi, \quad \hat{g} \Psi = g \Psi. \quad (5.1)$$

Если есть три линейных оператора, коммутирующие друг с другом, то можно построить функции, являющиеся собствен-

ными одновременно для всех трех операторов. Если же два оператора не коммутируют

$$[\hat{f}, \hat{g}]_- = \hat{f} \hat{g} - \hat{g} \hat{f} \neq 0, \quad (5.2)$$

то не существует функций одновременно собственных обоих операторов.

В контексте квантовой механики этот факт означает, что две физические величины, которым соответствуют не коммутирующие друг с другом операторы, не могут быть измерены одновременно. Изложенное выше – это формальная математическая схема, определенным образом интерпретированная физически.

В некоторых частных случаях под эту формальную схему удастся подвести вполне физический анализ. Например, анализ явления дифракции электронов на малом отверстии ясно указывает, что чем точнее мы измеряем координату, тем менее определенно мы знаем (измеряем) импульс частицы, и наоборот. Математическим фактом, ответственным за это в формализме квантовой механики, является некоммутируе-

мость двух операторов:

$$[\hat{P}_x, \hat{x}]_- = -i\hbar (\partial_x x - x \partial_x) = -i\hbar. \quad (5.3)$$

Не имеет смысла задаваться вопросом, почему электроны испытывают дифракцию. Мир атомных явлений так устроен. В квантовой механике имеем точное математическое описание этой одновременной неизмеримости в виде коммутационного соотношения (5.3).

Обратим внимание, что выполняются коммутационные соотношения

$$\begin{aligned} [\hat{P}_x, y]_- &= -i\hbar(\partial_x y - y \partial_x) = 0, \\ [\hat{P}_x, z]_- &= -i\hbar(\partial_x z - z \partial_x) = 0, \\ [\hat{P}_z, y]_- &= -i\hbar(\partial_z y - y \partial_z) = 0; \end{aligned} \quad (5.4)$$

что означает, что измерять одновременно координаты и импульсы вдоль взаимно перпендикулярных направлений возможно.

В силу выполнения коммутационных соотношений для проекций момента импульса

$$[\hat{L}_1, \hat{L}_2]_- = i\hbar\hat{L}_3, \quad [\hat{L}_2, \hat{L}_3]_- = i\hbar\hat{L}_1, \quad [\hat{L}_3, \hat{L}_1]_- = i\hbar\hat{L}_2 \quad (5.5)$$

можно утверждать, что невозможно измерить две или три проекции момента импульса одновременно. Но легко можно убедиться, что выполняется условие коммутации

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_3]_- = 0, \quad (5.6)$$

что означает возможность одновременной измеримости квадрата и третьей проекции полного момента. Именно такие решения и возникают при анализе уравнения Шредингера для атома водорода в сферических координатах

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}, \quad \hat{L}_3 Y_{lm} = m Y_{lm}. \quad (5.7)$$

Если помнить о том, что в формализме квантовой механики одновременная измеримость обозначает лишь возможность построить собственные функции одновременно двух

операторов, то ничего загадочного в этом утверждении нет. Однако, наша физическая интуиция в этом месте ничего не подсказывает. Такой интуиции неоткуда взяться в отношении явлений микромира, так как наши чувства способны воспринимать только макроскопические явления.

6 Туннелирование частиц через потенциальный барьер

В квантовой механике возможны ситуации, когда вероятность обнаружения микрочастиц будет ненулевой (хотя и малой) в тех областях пространства, где частица при анализе их поведения с точки зрения классической механики не может находиться никогда.

В квантовой механике такая ситуация не рассматривается как противоречие. Наоборот, есть логическая возможность описать явление перехода из одной классически разрешенной области в другую, несмотря на то, что они разделены

областью, запрещенной для классического движения частицы. Эффект называется квантово-механическим туннелированием через потенциальный барьер.

Рассмотрим типичную ситуацию. Пусть частица находится в поле потенциального барьера (см. рис. 6.1); слева от барьера на нее действует сила, направленная влево, а справа – вправо:

$$F_x = -\frac{dU}{dx} < 0 \quad \text{слева}, \quad F_x = -\frac{dU}{dx} > 0 \quad \text{справа}.$$

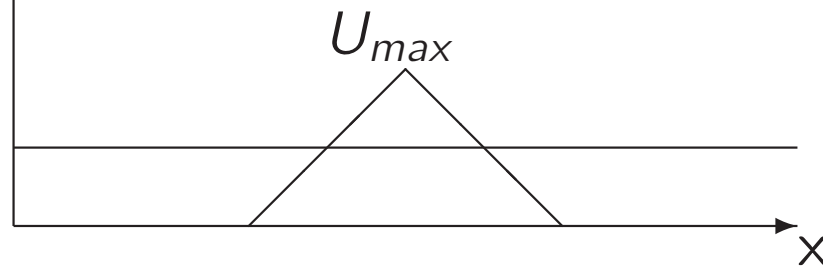


Рис. 22.6.1 Частица в поле потенциального барьера

Закон сохранения энергии в классической механике говорит, что при $E < U_{max}$ возможно только движение слева и движение справа:

$$E = \frac{mV^2}{2} + U(x) , \quad E < U_{max} ;$$

в то время, как движение под барьером невозможно. Но в теории Шредингера можно построить решения, которым соответствуют волновые функции, отличные от нуля во всей области, включая и подбарьерную.

И в такой ситуации, согласно вероятностной интерпретации квантовой механики, можно утверждать, что частица может находиться и в области ниже потенциального барьера. Допустимость такой ситуации с точки зрения квантовой механики сводится к возможности построить волновую функцию во всей области пространства, которая ведет себя во всем пространстве непрерывно.

Не нужно пытаться понять этот эффект квантовой механики с точки зрения движения в классической механике. Это явления разного рода, их невозможно сопоставлять и пытаться логически состыковать одно с другим. В квантовой механике нет понятия траектории и понятия движения в смысле классической механики. Микрочастицы – это не маленькие шарики (материальные точки), которыми мы апеллируем в классической механике.

7 3-мерный осциллятор

Рассмотрим еще одну задачу квантовой механики: частица в поле изотропного гармонического осциллятора. После разделения переменных

$$\Psi(t, r, \theta, \phi) = e^{-iEt/\hbar} Y_{lm}(\theta, \phi) f(r), \quad U(r) = \frac{kr^2}{2}$$

радиальное уравнение принимает вид

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2M}{\hbar^2} \left(E - \frac{kr^2}{2} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f = 0. \quad (7.1)$$

Введем новую переменную $r^2 = R$:

$$\frac{d}{dr} = 2r \frac{d}{dR} = 2\sqrt{R} \frac{d}{dR}, \quad \frac{2}{r} \frac{d}{dr} = 4 \frac{d}{dR}, \quad \frac{d^2}{dr^2} = 4R \frac{d^2}{dR^2} + 2 \frac{d}{dR}, \quad (7.2)$$

уравнение (7.1) преобразуется в следующее:

$$\left[4 \frac{d^2}{dR^2} + \frac{6}{R} \frac{d}{dR} + \frac{2M}{\hbar^2} \left(\frac{E}{R} - \frac{k}{2} \right) - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] f = 0. \quad (7.3)$$

При $R \rightarrow 0$ уравнение (7.3) упрощается и легко устанавливается асимптотика:

$$\left(4 \frac{d^2}{dR^2} + \frac{6}{R} \frac{d}{dR} - \frac{l(l+1)}{R^2} \right) f = 0, \quad f \sim R^A,$$

$$4A^2 + 2A - l(l+1) = 0, \quad A = +\frac{l}{2}, -\frac{l+1}{2}. \quad (7.4)$$

Конечным в точке $r = 0$ решениям соответствует положительные значения для A . При $R \rightarrow \infty$ требуемое асимптотическое поведение также легко такое:

$$f \sim e^{-(\sqrt{Mk}/2\hbar)R}. \quad (7.5)$$

Удобно перейти к безразмерным величинам:

$$\frac{\sqrt{Mk}}{\hbar} R = x, \quad \left[\frac{\sqrt{Mk}}{\hbar} \right] = \frac{1}{\text{метр}}, \quad \frac{E}{\hbar\sqrt{k/M}} = \epsilon; \quad (7.6)$$

уравнение (7.2) примет вид

$$\left[4\frac{d^2}{dx^2} + \frac{6}{x}\frac{d}{dx} + \frac{2\epsilon}{x} - 1 - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] f = 0. \quad (7.7)$$

Решения ищем в виде $f(x) = x^A e^{-x/2} F(x)$, функция F удовлетворяет уравнению

$$4xF'' + [4A - 2x + 4A - 2x + 6] F' +$$

$$+\frac{1}{x}[4A^2 + 2A - l(l+1)]F + [-4A - 3 + 2\epsilon]F = 0.$$

При A , выбранном согласно $A = +l/2$, уравнение упрощается

$$xF'' + (l + \frac{3}{2} - x)F' - \frac{1}{2}(l + \frac{3}{2} - \epsilon)F = 0, \quad (7.8)$$

т. е. сводится к вырожденному гипергеометрическому виду

$$xY'' + (c - x)Y' - \alpha Y = 0. \quad (7.9)$$

Известно, что условием обрыва ряда до полинома является выполнение равенства $\alpha = -n$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Это приводит к следующему правилу квантования уровней энергии:

$$\epsilon_{nl} = (2n + l + \frac{3}{2}), \quad \text{или} \quad E_{nl} = \hbar \sqrt{\frac{k}{M}} (2n + l + \frac{3}{2}). \quad (7.10)$$

Если вспомнить о структуре полной радиальной функции $f(x) = x^A e^{-x/2} F(x)$, то очевидно, что экспоненциальный множитель

обеспечивает стремление волновой функции к нулю при $r \rightarrow \infty$ для всех решений, отвечающих связанным состояниям с уровнями энергии (7.10).

8 Сохранение вероятности

В классической электродинамике большую роль играет известное уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (8.1)$$

которому подчиняется плотность заряда ρ и плотность тока \mathbf{j} . Это соотношение представляет собой запись закона сохранения заряда. Действительно, умножим (8.1) на d^3x и проинтегрируем его по некоторому объему пространства:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho d^3x + \int_V \operatorname{div} \mathbf{j} d^3x = 0. \quad (8.2)$$

Изменяя в первом слагаемом порядок дифференцирования и интегрирования, а во втором переходя от объемного интеграла к поверхностному, получаем

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho d^3x + \int_S j_n dS = 0 . \quad (8.3)$$

Если на ограничивающей поверхности S токи отсутствуют, то поверхностный интеграл обращается в нуль, и получаем закон сохранения заряда

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho d^3x = 0 \quad \Longrightarrow \quad Q = \int_V \rho d^3x = \text{const} . \quad (8.4)$$

Найдем теперь выражение для плотности вероятности и плотности тока вероятности для частицы, описываемой уравнением Шредингера:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi + \frac{i\hbar}{2M} \Delta_2 \Psi + \frac{iU}{\hbar} \Psi = 0 . \quad (8.5)$$

Умножим это уравнение на Ψ^* :

$$\Psi^* \frac{\partial}{\partial t} \Psi + \frac{i\hbar}{2M} \Psi^* \Delta_2 \Psi - \frac{iU}{\hbar} \Psi^* \Psi = 0 ; \quad (8.6)$$

рядом выпишем комплексно-сопряженное уравнение:

$$\Psi \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* - \frac{i\hbar}{2M} \Psi \Delta_2 \Psi^* - \frac{iU}{\hbar} \Psi \Psi^* = 0 . \quad (8.7)$$

Складываем (8.6) и (8.7):

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi \Psi^* + \frac{i\hbar}{2M} \Psi^* \Delta_2 \Psi + \frac{i\hbar}{2M} \Psi \Delta_2 \Psi^* = 0 .$$

Оно может быть преобразовано к виду (учитываем тождество $\Delta = \nabla \cdot \nabla$)

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi \Psi^* + \frac{i\hbar}{2M} \nabla \cdot (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) = 0 . \quad (8.8)$$

Плотность вероятности и плотность тока вероятности определяем равенствами

$$w = \Psi\Psi^*, \quad J(x) = \frac{i\hbar}{2M} \nabla \cdot (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi), \quad (8.9)$$

тогда уравнение (8.8) можно представить как закон сохранения вероятности в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial}{\partial t} w + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (8.10a)$$

Его интегральная форма выглядит так:

$$W = \int_V \Psi^* \Psi d^3x, \quad \frac{d}{dt} W + \int J_n dS = 0. \quad (8.10b)$$

Отсюда, в частности, следует, что в стационарных состояниях

$$W = 0, \quad \int J_n dS = 0;$$

т. е. распределение плотности статично и со временем не меняется.

9 Барьер, отражение и прохождение

Далеко слева имеем только проходящую волну (с) а далеко справа – падающую волну (а) и отраженную (б) ($k = \frac{p}{\hbar}$);:

$$\Psi_c = ce^{-i\epsilon t/\hbar} e^{-ikx}, \quad \Psi_{a,c} = ae^{-i\epsilon t/\hbar} e^{-ikx} + ce^{-i\epsilon t/\hbar} e^{+ikx}.$$

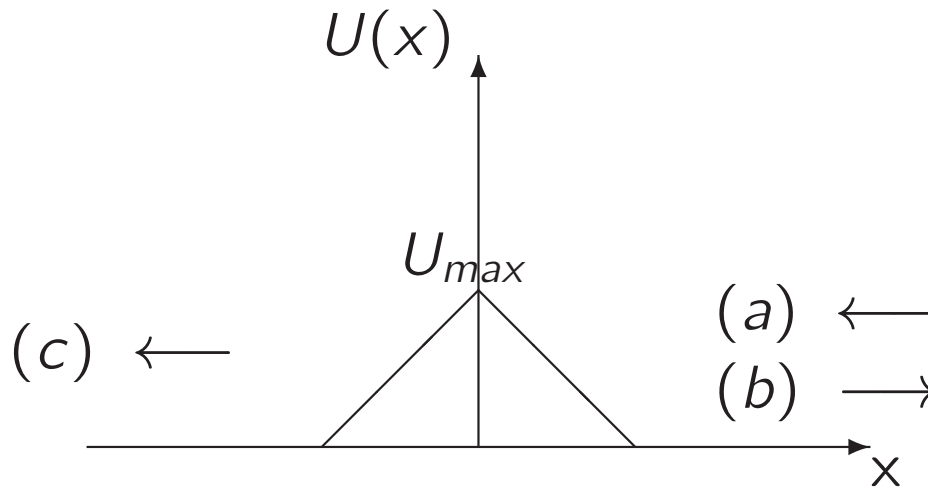


Рис. 9.1 Барьер, отражение и прохождение

Задача стационарная, поэтому интегральная форма закона сохранения тока принимает вид

$$J_x^{+\infty} = J_x^{-\infty} . \quad (9.1)$$

Вычисляем токи:

$$J_x^{-\infty} = \frac{i\hbar}{2M} \left\{ ce^{-ikx} \frac{d}{dx} c^* e^{+ikx} - \text{комп. сопр.} \right\} = -\frac{p}{M} cc^* ,$$

$$J_x^{+\infty} = \frac{i\hbar}{2M} \left\{ (ae^{-ipx} + be^{+ikx}) \frac{d}{dx} (a^* e^{+ikx} + b^* e^{-ikx}) - \text{к.с.} \right\} =$$

$$= \frac{p}{M} (bb^* - aa^*) .$$

Закон сохранения вероятности (9.1) дает равенство

$$aa^* = bb^* + cc^* . \quad (9.2)$$

Коэффициенты прохождения D и отражения R определяются так:

$$D = \frac{cc^*}{aa^*} , \quad R = \frac{bb^*}{aa^*} , \quad D + R = 1 . \quad (9.3)$$