

П. М. Красильников

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Курс лекций для биофизиков

Биологический факультет МГУ, кафедра Биофизики
kram@mail.ru, 939-43-67, 8-916-478-79-69

2009

Глава 1

Возникновение квантовых представлений

1.1 Введение

Исторически квантовая теория возникла при попытке теоретической интерпретации равновесного распределения спектральной плотности излучения абсолютно черного тела. Классическая теория Рэлея-Джинса, правильно описывая этот спектр в области низких частот, приводила к существенному противоречию с наблюдаемыми данными в области высоких частот (по образному выражению П. Эренфеста это расхождение теории и эксперимента получило название "ультрафиолетовая катастрофа"). В высокочастотной области спектра экспериментальная кривая хорошо описывалась формулой Вина, которая, однако, была получена им при некоторых произвольных предположениях и требовала обоснования. Вместе с тем, формула Вина правильно описывала форму экспериментальной кривой, давая максимум распределения, но довольно существенно расходилась с экспериментальной кривой в низкочастотной области спектра (см. рис.1.1, стр. 10). Распределение спектральной плотности черного тела, согласующееся с наблюдаемым во всей области частот, удалось получить М. Планку в 1900 г., правда ценой введения принципиально невозможных с точки зрения классической физики предположений – дискретности состояний осцилляторов, переходы между которыми, сопровождающиеся излучением или поглощением энергии, происходят скачкообразно, а не непрерывно, как следовало из предшествующих наблюдений.

Другим явлением, которое не поддавалось интерпретации в рамках классической физики, было явление фотоэффекта. Оно нашло блестя-

щее объяснение в теории, предложенной А. Эйнштейном в 1905 г., которая опиралась на предположение, что не только осцилляторы имеют дискретные состояния, но и само электромагнитное поле представляет собой поток некоторых дискретных порций энергии - квантов или фотонов. Эксперимент, проведенный А. Комптоном в 1922 г. подтвердил это предположение Эйнштейна и явление, открытое в этом эксперименте, носит название эффекта Комптона. Открытие этого эффекта привело к изменению научной парадигмы – представление о дискретности непрерывного с точки зрения классической физики волнового процесса, каким является электромагнитное поле, стало завоевывать определенные позиции в физике.

Противоречие между корпускулярными и волновыми свойствами электромагнитного излучения (света) получило название корпускулярно-волнового дуализма. Это противоречие еще более усилилось, когда Л. де Бройль в 1925 г. высказал гипотезу, что корпускулярно-волновой дуализм распространяется не только на излучение, но и на вещество. Согласно де Бройлю, с частицей вещества связана волна материи, аналогично тому как с квантом света связана световая волна. Эта гипотеза нашла свое подтверждение в 1927 г. в опытах Дэвиссона и Джермера, которые наблюдали дифракцию электронов при их рассеянии на монокристалле никеля, причем дифракционная картина была аналогична известной дифракционной картине, образуемой рентгеновскими лучами, т.е. волнами.

Одновременно с проблемой интерпретации свойств излучения существовала проблема строения атомов и атомных спектров. После решающих опытов Э. Резерфорда, проведенных в 1912 г., в общих чертах стало понятно строение атома (планетарная модель), но, вместе с тем, не удавалось понять природу атомных спектров излучения и поглощения, представляющих собой систему узких дискретных линий. Это не находило объяснения в рамках классической механики и электродинамики, используемых для описания свойств планетарной модели атома. Здесь были две основные проблемы. Во-первых, проблема устойчивости атома. Если электроны движутся по замкнутым траекториям (орбитам) вокруг ядра, то они движутся с ускорением и, согласно классической электродинамике, должны излучать энергию в виде электромагнитных волн, что приводило бы, в конце концов, к потере всей кинетической энергии электронов и к падению их на ядро. Это означало бы исчезновение атома, что явно противоречит наблюдениям. Во-вторых, частота обращения электронов в этих условиях должна была бы непрерывно меняться, следовательно должен был бы наблюдаться сплошной спектр излучения, а не набор узких спектральных линий. Классическая физи-

ка здесь зашла в тупик. Выход из этого тупикового положения в 1913 г. предложил Н. Бор. Основываясь на гипотезах Планка и Эйнштейна, Бор сформулировал свои предположения в виде следующих двух постулатов:

1. Атомы и атомные системы могут длительно пребывать только в определенных стационарных состояниях, в которых, несмотря на происходящие в них движения заряженных частиц, они не излучают и не поглощают энергию. Эти состояния характеризуются энергиями, образующими дискретный ряд: E_1, E_2, \dots, E_n . Стационарные состояния устойчивы. Изменение энергии в результате поглощения или излучения электромагнитного поля или в результате соударения может происходить только скачком при полном переходе из одного стационарного состояния в другое.
2. При переходе из одного стационарного состояния в другое атомы испускают или поглощают излучение только строго определенной частоты. Излучение, испускаемое или поглощаемое при переходе из состояния E_m в состояние E_n , монохроматично, и его частота ν определяется из условия

$$h\nu = E_m - E_n,$$

называемого условием частот Бора.

Из условия частот Бора следовал так называемый комбинационный принцип Ритца, предложенный В. Ритцем на основе анализа эмпирических спектров атомов за восемь лет до создания боровской теории, однако этот принцип не содержал никакой физической идеи о природе самого спектра. Применение теории Бора к атому водорода дало прекрасные результаты. Кроме этого, непосредственным подтверждением боровской теории явились результаты опытов Франка и Герца, полученные ими в 1914 г. Эти опыты показали, что если энергия электронов, бомбардирующих атомы вещества, не равна энергии возбуждения этих атомов, величина которой известна из спектроскопических данных, то атомы не возбуждаются, т.е. не происходит передачи кинетической энергии электронов при их столкновении с атомами, что согласуется с первым постулатом Бора.

В этой главе мы достаточно подробно остановимся на обсуждении проблемы излучения абсолютно черного тела, делая акцент на основных идеях, развитие которых в конце концов привело к открытию квантов. Затем мы рассмотрим фотоэффект, где увидим как гипотеза квантов легко решила, казалось бы неразрешимые с точки зрения классической физики, проблемы в интерпретации этого эффекта. Далее мы подробно проанализируем эффект Комптона, который подтвердил гипотезу квантов. Дальнейший прогресс в квантовых представлениях был обусловлен идеями де Бройля и их экспериментальным подтверждением, о чем

мы кратко скажем в следующем параграфе. После этого мы перейдем к обсуждению основных идей атомной теории Бора, а также некоторых, сформулированных им, основополагающих принципов квантовой физики. Завершит эту главу обсуждение попытки интерпретации квантовых эффектов на основе представления волнового пакета.

1.2 Корпускулярно-волновой дуализм

1.2.1 Проблема излучения абсолютно черного тела

1°. **Вибратор Герца.** Согласно классической электродинамике электромагнитные волны могут испускать только ускоренно движущиеся электрические заряды. Например, рентгеновское излучение, открытое в 1885 г. В. Рентгеном, возникает вследствие торможения быстро движущихся электронов при падении их на антикатод (анод) – так называемое тормозное рентгеновское излучение. Большую роль в физике сыграл, открытый в 1887 г. Г. Герцем, генератор электромагнитного излучения – электрический диполь с переменным дипольным моментом (вибратор Герца). Герц также разработал теорию излучения такого вибратора, согласно которой, мощность этого излучения прямо пропорционально квадрату ускорения зарядов, совершающих колебания в электрическом диполе. Средняя мощность излучения осциллирующего в вакууме диполя, вычисляется по формуле¹ [f1]

$$I = \frac{2}{3c^3} \overline{\dot{p}^2}, \quad (1.1)$$

где $p = p(t)$ - переменный дипольный момент, две точки означают вторую производную, а черта сверху - усреднение по времени, c - скорость света. Отсюда следует, что такой осциллятор будет **непрерывно** излучать электромагнитную энергию до тех пор, пока колебания зарядов по той или иной причине не прекратятся. Именно этот вывод мы хотим подчеркнуть, т.к. он явился тем препятствием при построении теории излучения абсолютно черного тела, преодоление которого и привело к возникновению идеи квантов.

2°. **Тепловое излучение.** Ежедневный наш опыт свидетельствует о том, что нагретые до достаточно высоких температур тела, начинают светиться, т.е. начинают испускать видимый свет. Ярким примером является обычная электрическая лампочка накаливания, в которой испускаемый накаленной вольфрамовой спиралью свет, используется для

¹Вывод этой формулы приведен в главе 5

освещения. При более низких температурах любые тела также испускают невидимые глазом электромагнитные волны, например, инфракрасные лучи, на чем, в частности, основано действие приборов ночного видения. Инфракрасное излучение, в отличие от видимого, обычно называют тепловым. В дальнейшем, однако, мы будем подразумевать под тепловым излучением совокупность всевозможных электромагнитных волн, испускаемых нагретым телом, указывая тем самым на способ его возникновения.

Возьмем несколько тел, нагретых до различных температур и окружим их непрозрачной оболочкой, которая также представляет собой одно из тел. Пусть тела непосредственно не контактируют ни друг с другом ни с внутренней поверхностью оболочки. Излучая и поглощая электромагнитные волны, эти тела обмениваются энергией друг с другом. Опыт показывает, что, если температура внешней поверхности оболочки поддерживается постоянной, то рано или поздно внутри оболочки наступит тепловое равновесие, т.е. температуры всех тел и оболочки станут одинаковыми. Это означает, что тела как излучают, так и поглощают одинаковое количество энергии в единицу времени, т.е. эти тела находятся в тепловом равновесии не только друг с другом, но и с электромагнитным излучением, существующим внутри оболочки. Такое электромагнитное излучение называется равновесным. Таким образом, равновесное излучение, составляя часть термодинамической системы и находясь в тепловом равновесии с другими ее частями, имеет ту же температуру. Здесь уместно подчеркнуть, что, т.к. равновесное излучение представляет собой термодинамическую систему, то его температура является свойством самого этого излучения. Выравнивание температур оболочки и излучения произошло в результате теплового контакта этих термодинамических систем.

Введем некоторые характеристики излучения. Обозначим через u плотность энергии излучения, т.е. количество лучистой энергии в единице объема пространства. Излучение может состоять из совокупности волн различных длин и частот. Тогда плотность энергии излучения можно представить в виде разложения по частотам ν или длинам волн λ [f001]

$$u = \int_0^{\infty} \rho_{\nu} d\nu = \int_0^{\infty} \rho_{\lambda} d\lambda, \quad (1.2)$$

где ρ_{ν} и ρ_{λ} - называются спектральными плотностями энергии излучения. Для электромагнитных волн в вакууме выполняется закон диспер-

сии [f002]

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (1.3)$$

где c - скорость света. Это соотношение позволяет выразить ρ_λ через ρ_ν и наоборот. Для одного и того же спектрального интервала излучения объемная плотность лучистой энергии может быть выражена двумя эквивалентными способами

$$\rho_\nu d\nu = \rho_\lambda d\lambda.$$

Из этого равенства получим

$$\rho_\nu = \frac{d\lambda}{d\nu} \rho_\lambda.$$

Используя (1.3), получим

$$\frac{d\lambda}{d\nu} = -\frac{c}{\nu^2} = -\frac{\lambda}{\nu}.$$

Знак минус означает только то, что с возрастанием частоты длина волны уменьшается, поэтому при рассмотрении энергетических соотношений его следует опустить. Тогда для модуля производной получим полезное выражение [f003]

$$\frac{d\lambda}{d\nu} = \frac{\lambda}{\nu}. \quad (1.4)$$

Вернемся к рассматриваемой системе и положим, что установившаяся в ней равновесная температура равна T . Каков при этом будет спектральный состав равновесного электромагнитного излучения в полости и каково будет распределение энергии этого излучения по его частотным компонентам? Это и есть те вопросы, которые в свое время представляли проблему излучения абсолютно черного тела, и поиски ответов на которые, в конце концов, привели М. Планка к необходимости введения чуждой для классической физике идеи дискретности излучения и поглощения дипольных осцилляторов. В чем же состояла трудность этой проблемы? Для ответа на этот вопрос необходимо обсудить результаты, полученные в рамках классической физики при расчете спектральной плотности равновесного излучения абсолютно черного тела.

3°. Закон Кирхгофа. Основываясь на законах термодинамики Кирхгоф показал, что при постоянной температуре спектральная плотность теплового излучения ρ_ν тел, находящихся внутри полости, совершенно не зависит от природы и свойств этих тел и стенок полости. Эта особенность равновесного теплового излучения вытекает из второго

начала термодинамики². Действительно, проведем рассуждение от противного. Допустим, что спектральная плотность при тепловом равновесии каким-либо образом зависит от природы тел, заключенных в этой полости. Возьмем две равновесные полости, находящиеся при одинаковой температуре, но заключающие внутри себя различные тела. Если бы удалось осуществить сообщение между этими полостями, то начальное равновесие в них нарушилось бы и привело к установлению нового равновесного состояния, которое сопровождалось бы возникновением между полостями разности температур. В связи с тем, что эта разность температур была бы самоподдерживающейся, то ее можно было бы использовать для совершения работы и создать, таким образом, *perpetuum mobile* второго рода.

Обозначим через I_ν количество энергии, которое в единицу времени на частоте ν излучает нагретое до температуры T тело с единицы своей поверхности в единицу телесного угла. Величину I_ν называют удельной интенсивностью излучения частоты ν . Посредством A_ν обозначим коэффициент поглощения тела, который равен отношению поглощаемой телом энергии к величине полной энергии излучения частоты ν , падающей на тело. Тогда закон Кирхгофа формулируется так: *отношение лучеиспускательной способности тела I_ν к его поглощательной способности A_ν одинаково для всех тел и является универсальной функцией только частоты и температуры*. По определению тело называется абсолютно черным, если для всех частот и температур $A_\nu = 1$. Если лучеиспускательную способность абсолютно черного тела обозначит i_ν , то закон Кирхгофа можно сформулировать так: *отношение лучеиспускательной способности тела I_ν к его поглощательной способности A_ν одинаково для всех тел и является универсальной функцией только частоты и температуры, равной испускательной способности абсолютно черного тела i_ν* . Основным вывод, к которому приводит закон Кирхгофа, заключается в том, что спектральная плотность излучения абсолютно черного тела является универсальной функцией только частоты и температуры, т.е. [f2]

$$\rho_\nu = F(\nu, T), \quad (1.5)$$

где $F(\nu, T)$ - некоторая неопределенная универсальная функция. Из этого закона следует, что равновесное излучение в полости не зависит не только от материала ее стенок и тел, заключенных в ней, но также не зависит от формы полости.

Закон Кирхгофа сыграл существенную роль в теоретическом рассмотрении проблемы излучения черного тела, позволив, в частности,

²См. Э.В. Шпольский. Атомная физика. Т.1. М.: Наука, 1974. - 575 с. §82.

ввести предположение, что материал стенок полости и тел, заключенных внутри нее, представляет собой систему дипольных осцилляторов (вибраторов Герца), ответственных за излучение и поглощение электромагнитных волн.

4°. Законы излучения абсолютно черного тела.

Закон Стефана - Больцмана. В 1879 г. Стефаном эмпирически был установлен закон – излучательная способность черных тел пропорциональна четвертой степени температуры [f3]

$$u = \sigma T^4, \quad (1.6)$$

где u - интегральная плотность излучения черного тела (см. (1.2)), T - температура тела, σ - постоянная.

Через пять лет, в 1884 г., Больцман получил этот результат теоретически из термодинамических соображений и показал, что для абсолютно черных тел он выполняется совершенно точно.

Теорема и закон смещения Вина. В 1893 - 1894 гг. В. Вин доказал, что равновесное излучение, заключенное в оболочке с идеально отражающими стенками, будет оставаться равновесным при квазистатическом сжатии или расширении оболочки (теорема Вина). Используя эту теорему и основываясь на термодинамических соображениях и электромагнитной теории света, Вин установил следующую формулу [f4]

$$\rho_\nu = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (1.7)$$

где $F\left(\frac{\nu}{T}\right)$ - некоторая универсальная функция, в которой аргументом является отношение частоты излучения ν к температуре T . Раскрыть вид этой функции, основываясь только на термодинамике, т.е. без привлечения каких-либо гипотез о молекулярном механизме испускания и поглощения излучения телом, оказалось невозможным.

Из этой формулы следует закон Стефана - Больцмана, в чем легко убедиться, вычислив интегральную плотность излучения

$$u = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu,$$

введя при этом новую переменную $\xi = \nu/T$ и обозначая интеграл $\int_0^\infty \xi^3 F(\xi) d\xi = \sigma$ через постоянную Стефана - Больцмана.

Из очевидного условия $\rho_\nu d\nu = \rho_\lambda d\lambda$ (см. (1.4)), с использованием

функции (1.7), следует³, установленный экспериментально, закон смещения Вина [f5]

$$\lambda_{max}T = const = b, \quad (1.8)$$

причем из измерений известно, что $b = 0.2898$ [см·K]. Закон смещения Вина определяет изменение (смещение) максимума излучения (т.е. длины волны, на которой наблюдается максимальная интенсивность излучения) при изменении температуры тела.

В 1896 г. Вин, основываясь на гипотезе о том, что распределение энергии равновесного электромагнитного излучения по частотам аналогично максвелловскому распределению молекул газа по скоростям, предложил формулу для описания спектральной плотности излучения абсолютно черного тела [f6]

$$\rho_\nu = c_1 \nu^3 \exp\left(c_2 \frac{\nu}{T}\right), \quad (1.9)$$

где c_1 и c_2 - постоянные. Эта формула давала качественное согласие теоретической и экспериментальной кривых распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела, например, максимум на кривой этого распределения (рис.1.1). Однако количественное согласие с данными эксперимента наблюдалось только в области высоких частот, в то время как в области низких частот наблюдалось значительное расхождение с экспериментальными данными. Однако наибольшее возражение вызывала сама гипотеза, на основе которой было получено распределение (1.9). Если бы это распределение в точности соответствовало бы экспериментальным данным, то тогда обоснование гипотезы, предложенной Вином, было бы, конечно, найдено. Но это была бы уже другая история и, конечно, другая физика. Природа, между тем, как выяснилось несколько позже, устроена совсем иначе.

5°. Формула Рэля - Джинса. Другой подход, основанный впрочем также на законах статистической термодинамики, был предложен Рэлеем. Формула Рэля - Джинса была получена с помощью теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы физической системы. Согласно этой теореме, средняя энергия приходящаяся на одну степень свободы равна $\frac{1}{2}kT$. Чаще всего под энергией подразумевается кинетическая энергия системы. Однако, в некоторых случаях, используя теорему вириала, можно найти связь между средней кинетической и средней потенциальной энергией системы. Например, для гармониче-

³Для этого надо из (1.7) выразить ρ_λ и из условия $\frac{\partial \rho_\lambda}{\partial \lambda} = 0$ получить дифференциальное уравнение $x F' + 5F = 0$ относительно функции $F(x)$, где $x = c/(\lambda T)$. Решение этого уравнения приведет к определенному значению $x = const$. Отсюда и будет следовать соотношение (1.8)

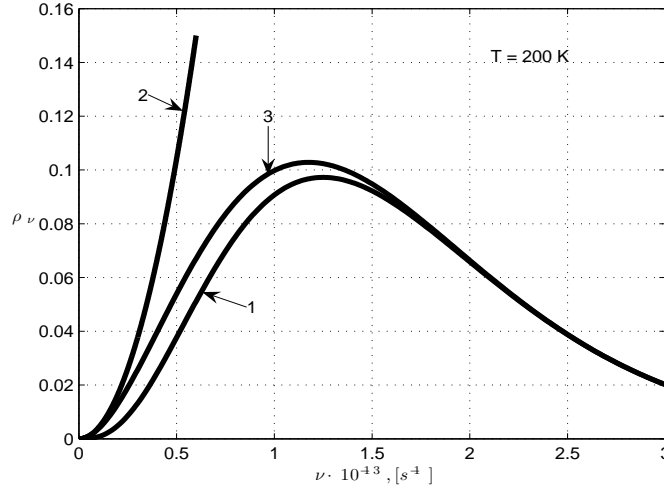


Рис. 1.1: Сравнение кривых распределения спектральной плотности излучения абсолютно черного тела, получаемых с помощью формул Вина (1), Рэлея - Джинса (2) и Планка (3). Распределение, полученное по формуле Планка совпадает с экспериментально наблюдаемым [pic1]

ского осциллятора его средняя кинетическая энергия равна его средней потенциальной энергии. Следовательно, на степень свободы, соответствующую гармоническому осциллятору приходится энергия равная $\frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$.

Рэлей впервые воспользовался теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы для вычисления плотности электромагнитной энергии в замкнутой полости. Идея состояла в следующем. Пусть имеется некая полость, не содержащая материи и имеющая зеркально отражающие стенки, которые нагреты до температуры T . Благодаря излучению стенок, внутри полости будет существовать электромагнитное поле. Это поле можно разложить на систему стоячих волн различной частоты и разного направления. Каждая такая стоячая волна и представляет собой элементарное состояние электромагнитного поля. Тогда, согласно теореме о равномерном распределении энергии, на каждую стоячую волну должна приходиться энергия, равная kT , по $\frac{1}{2}kT$ на среднюю энергию электрического и магнитного полей. Следовательно, вычисление энергии поля для интервала частот от ν до $\nu + d\nu$ сводится к отысканию числа элементарных стоячих волн из заданного интервала частот. Такой подсчет был осуществлен Джинсом, а конечная формула получила название формулы Рэлея - Джинса [f7]

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT, \quad (1.10)$$

где c - скорость света. Эта формула давала результаты, согласующиеся с экспериментальными только в области низких частот. В области высоких частот наблюдалось критическое расхождение (рис.1.1). Действительно, согласно формуле (1.10), интегральная плотность излучения абсолютно черного тела равна бесконечности. Это означает, что осцилляторы тела должны излучать энергию до тех пор, пока их температура не достигнет абсолютного нуля. Этот вывод находится в вопиющем противоречии с опытом, который показывает, что, во-первых, равновесие между излучением и его материальными центрами может быть достигнуто при любой температуре и, во-вторых, что при равновесии плотность энергии излучения мала по сравнению с плотностью энергии, заключенной в материальных телах. По образному выражению П. Эренфеста, тот вывод, что основная часть энергии в спектре излучения абсолютно черного тела должна приходиться на коротковолновую область спектра, был назван "ультрафиолетовой катастрофой". Лоренц, говоря об этой проблеме, отмечал, что "уравнения классической физики оказались неспособными объяснить, почему угасшая печь не испускает желтых лучей наряду с излучением более длинных волн".

6°. Формула Планка. Формула Рэлея - Джинса соответствовала экспериментальным данным в области низких частот, а формула Вина – в области высоких частот, но они не описывали всю экспериментальную кривую спектральной плотности излучения абсолютно черного тела. М. Планку, сначала чисто эмпирически, удалось подобрать функцию, которая хорошо согласовывалась с данными опыта и в двух предельных случаях переходила либо в формулу Рэлея - Джинса, либо в формулу Вина. Таким образом Планк нашел математическое выражение закона распределения энергии в спектре абсолютно черного тела. Однако, для теоретического вывода этой формулы необходимо было сделать предположение, абсолютно неприемлемое с точки зрения всей системы представлений классической физики. Необходимо было предположить, что энергия микроскопических объектов (атомов и молекул), которые моделировались элементарными дипольными осцилляторами (вибраторы Герца), может принимать только некоторые дискретные значения. С точки зрения классической физики это невозможно – дипольный осциллятор может иметь, поглощать и излучать, причем непрерывно, любую энергию (см. формулу (1.1)).

Гипотеза Планка формулируется следующим образом. Дипольные осцилляторы могут находиться только в некоторых избранных состояниях, в которых их энергия является целым кратным наименьшего количества энергии ϵ_0 :

$$\epsilon_0, 2\epsilon_0, \dots, n\epsilon_0, \dots;$$

при излучении или поглощении осцилляторы переходят из одних состояний в другие скачком, минуя промежуточные состояния.

На основании своей гипотезы Планк вывел формулу для спектральной плотности излучения абсолютно черного тела в следующем виде [f8]

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\epsilon_0}{e^{\epsilon_0/kT} - 1}. \quad (1.11)$$

В силу того, что любая правильная формула излучения абсолютно черного тела должна удовлетворять термодинамическому закону Вина (1.7), то, очевидно, для удовлетворения формулы (1.11) этому закону, необходимо принять, что [f9]

$$\epsilon_0 = h\nu, \quad (1.12)$$

где h – некоторая постоянная, имеющая размерность действия [энергия \times время]. Таким образом получается хорошо известная формула Планка [f10]

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.13)$$

Универсальная постоянная h – постоянная Планка – является фундаментальной физической постоянной. Ее числовое значение может быть определено экспериментально различными способами. В настоящее время принято следующее значение $h = 6,626176 \cdot 10^{-27}$ эрг·с.

Формула Рэля - Джинса была получена на основании теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы физической системы, при этом для электромагнитного поля на каждую степень свободы приходится энергия равная $\bar{\epsilon} = kT$. В силу того, что величина $(8\pi\nu^2/c^3) d\nu$ определяет плотность числа степеней свободы электромагнитного поля в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, то из формулы Планка следует вывод о том, что средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, не одинакова для стоячих волн с различными частотами. А именно, из формулы Планка следует, что [f11]

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.14)$$

Отсюда видно, что с ростом ν величина $\bar{\epsilon}$ быстро убывает, чем и объясняется конечность величины интегральной плотности излучения черного тела. Таким образом, вывод, вытекающий из формулы Планка, находится в глубоком противоречии с теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы, которая, в свою очередь, основана на классической статистической физике. Для термодинамической системы, представляющей собой равновесное электромагнитное излучение, эта теорема не справедлива.

В заключении отметим, что для интегральной плотности излучения из формулы Планка следует закон Стефана - Больцмана [f12]

$$u = 51.84 \frac{\pi k^4}{c^3 h^3} T^4, \quad (1.15)$$

где постоянная Стефана - Больцмана $\sigma = 51.84 \frac{\pi k^4}{c^3 h^3}$ выражается через фундаментальные постоянные, что можно использовать для экспериментального определения значений этих констант.

1.2.2 Фотоэффект

Проводя эксперименты с искровым разрядом, Г. Герц в 1887 г. обнаружил, что проскакивание искры между электродами разрядника значительно облегчается, если отрицательный электрод облучать ультрафиолетовым излучением. В следующем году это явление было независимо открыто вновь Гальваксом, Риги и Столетовым. Суть явления состоит в выбивании электронов с поверхности металла при облучении его электромагнитным излучением подходящей частоты – так называемый внешний фотоэффект.

В результате многочисленных опытов было установлено, что кинетическая энергия выбитых электронов не зависит от интенсивности потока излучения, падающего на поверхность металла. От интенсивности зависит лишь число выбитых электронов (величина фототока), причем эта зависимость является строго пропорциональной. Скорость выбитых электронов зависит только от частоты излучения, а именно, с увеличением частоты линейно возрастает и кинетическая энергия выбитых электронов. Причем, фотоэффект не наблюдается, если частота падающего излучения меньше некоторой критической частоты (красная граница фотоэффекта), которая имеет свое характерное значение для различных металлов. С позиций классической физики не удалось найти удовлетворительного объяснения этим закономерностям фотоэффекта.

Проблему фотоэффекта удалось решить Эйнштейну, который в 1905 г. предложил рассматривать свет как поток частиц (фотонов) с энергией $h\nu$. Такая корпускулярная точка зрения коренным образом противоречила устоявшейся в классической физике волновой природе света. Вместе с тем эта гипотеза позволила объяснить все закономерности фотоэффекта. Качественная картина механизма фотоэффекта с этой точки зрения достаточно проста. Фотон, поглощаясь в металле, отдает свою энергию электрону, и если эта энергия достаточна для освобождения электрона от удерживающих его связей, то он выходит за пределы металличе-

го образца. Если пренебречь достаточно редкими многофотонными процессами поглощения, то эта простая картина вполне адекватна. Отсюда следует, что число выбитых электронов должно быть пропорционально числу поглощенных фотонов, т.е. пропорционально интенсивности излучения (1-й закон внешнего фотоэффекта - закон Столетова). Кинетическая энергия выбитых электронов зависит от энергии фотонов, а т.к. последняя равна $h\nu$, то энергия электронов должна линейно зависеть от частоты падающего излучения, но не зависеть от его интенсивности.

Уравнение Эйнштейна для фотоэффекта представляет собой просто уравнение энергетического баланса [e1]

$$h\nu = I + A + E, \quad (1.16)$$

где I - энергия отрыва электрона от атома (энергия ионизации), A - работа выхода, т.е. энергия необходимая для высвобождения электрона из металла, $E = mv^2/2$ - кинетическая энергия выбитого электрона (m - масса, v - скорость электрона). Если считать электроны в металле свободными, то можно положить $I = 0$.

Уравнение Эйнштейна полностью выдержало все экспериментальные проверки. Обратим внимание на один из таких экспериментов. Из уравнения (1.16) следует, что если энергия фотона $h\nu \gg A$ ($I = 0$), то кинетическая энергия выбитого электрона примерно равна энергии фотона, т.е. $E = mv^2/2 \approx h\nu$. Энергию выбитых электронов измеряют с помощью запирающего напряжения U , т.е. $E_{max} = eU = h\nu$ (здесь e - заряд электрона). Следовательно, энергия выбитого электрона не может превзойти вполне определенную величину - энергию поглощенного фотона. Это энергетическое соотношение можно обернуть. Вспомним про тормозное излучение электронов, приведшее к открытию Рентгена. Ускоренные при прохождении разности потенциалов U электроны, при столкновении с антикатодом генерировали электромагнитное излучение - рентгеновское излучение. Если представления о корпускулярной природе света верны, то частота рентгеновского излучения не может превышать максимального значения $\nu_{max} = eU/h$ или это излучение должно иметь минимальную длину волны $\lambda_{min} = c/\nu_{max} = ch/eU$ - это коротковолновая граница сплошного спектра тормозного рентгеновского излучения. Отсюда следует соотношение

$$\lambda_{min}U = ch/e = const.$$

Это соотношение было подтверждено экспериментальными исследованиями.

В связи с этим экспериментом заметим следующее. Тормозное излучение есть наглядный пример рождения частиц из энергии. В связи с

тем, что электроны, падающие на антикатод, не исчезают как частицы, то результатом этого процесса является преобразование кинетической энергии этих электронов в энергию излучения, которое представляет собой поток частиц (фотонов). Фотоны являются безмассовыми частицами, движущимися со скоростью света (собственно, это и есть свет). Физика элементарных частиц изобилует примерами рождения из энергии частиц, обладающих ненулевой массой покоя, а также примерами обратного явления - превращения вещества в энергию при аннигиляции частиц и античастиц. Все эти превращения согласуются с известной формулой Эйнштейна об эквивалентности массы и энергии [f13]

$$E = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}, \quad (1.17)$$

где $p = mv$ - импульс частицы, $m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$ - релятивистская масса частицы, m_0 - масса покоя частицы. Если масса покоя частицы равна нулю (например, для фотонов), то энергия и импульс таких частиц связаны соотношением [f14]

$$E = cp. \quad (1.18)$$

1.2.3 Эффект Комптона

Согласно волновой теории света механизм рассеяния состоит в раскачивании электронов электромагнитным полем падающей волны, т.е. в возбуждении электрических дипольных осцилляторов. Эти осцилляторы, совершая вынужденные колебания с частотой внешнего поля, должны излучать электромагнитные волны той же частоты. Явление рассеяния состоит в том, что излучение диполей происходит во все стороны. Однако после открытия рентгеновского и γ -излучений стали замечать, что при рассеянии коротковолнового излучения в составе рассеянного излучения появляются более длинные волны. До создания рентгеновских спектрографов это явление списывали на влияние вторичных факторов. После создания таких приборов Комpton (1922 - 1923 гг.), тщательно изучил это явление и показал, что оно непосредственно связано с самим механизмом рассеяния и его никак нельзя отнести к влиянию побочных факторов. Увеличение длины волны рассеянного излучения $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ получило название комптоновского смещения, а само явление - эффекта Комптона. Было установлено, что величина комптоновского смещения $\Delta\lambda$ не зависит как от состава рассеивающего тела, так и от длины падающей

волны λ , но зависит от угла рассеяния ϑ^4 .

С точки зрения классической физики этот эффект объяснить не удалось. Однако, если предположить, что электромагнитное излучение представляет собой поток частиц с энергией $E = \hbar\omega$ и импульсом $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ($\hbar = h/2\pi$ - постоянная Планка, ω - циклическая частота излучения, \vec{k} - волновой вектор ($|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$)), а акт рассеяния представляет собой соударение двух частиц - электрона и фотона, то, применяя законы сохранения энергии и импульса к этому процессу, можно рассчитать величину смещения $\Delta\lambda$, которое согласуется с данными наблюдения. Запишем законы сохранения энергии и импульса [e2]

$$\begin{cases} \hbar\omega - \hbar\omega' = c^2(m - m_0), \\ \hbar\vec{k} - \hbar\vec{k}' = m\vec{v}. \end{cases} \quad (1.19)$$

Здесь \vec{v} - скорость электрона после соударения. До столкновения с фотоном электрон считается покоящимся и свободным. Такое предположение вполне допустимо, т.к. рассеяние происходит на относительно слабо связанных электронах внешних оболочек атомов. Такие электроны, с одной стороны, до столкновения с фотоном сохраняют свою локализацию и их средняя скорость поступательного движения равна нулю, а с другой стороны, их можно считать почти свободными, т.к. их энергия связи с ядром атома (т.е. имеют низкий потенциал ионизации) существенно меньше энергии исследуемых фотонов. Для сравнения укажем, что максимальный потенциал ионизации у атома гелия (24,58 эВ), а минимальный - у атома натрия (5,138 эВ). Энергия же квантов рентгеновского излучения начинается от нескольких тысяч и простирается вплоть до 10^8 эВ. Кинетическая энергия в (1.19) записана в релятивистской форме, m_0 масса покоя электрона. При малых скоростях, т.е. когда $v \ll c$, выражение $c^2(m - m_0)$ переходит в выражение, хорошо известное в классической механике, $mv^2/2$. Выражение для импульса фотона легко получить используя (1.18). Действительно, полагая выполненным равенство $cp = \hbar\omega$ и используя выражение для волнового вектора, получим $p = \hbar k$.

В результате решения⁵ этой системы уравнений получим для величины комтоновского смещения следующее выражение [f15]

$$\Delta\lambda = 2\lambda_c \sin^2 \left(\frac{\vartheta}{2} \right), \quad (1.20)$$

где $\lambda_c = \frac{h}{m_0 c}$ - комтоновская длина волны, которая для электрона равна

⁴Угол рассеяния - это угол между векторами импульса фотона до и после его взаимодействия с электроном.

⁵См., например, М. Борн Атомная физика М.: Мир, 1970. - 484 с. // С. 383.

$\lambda_c = 0.024 \text{ \AA}$. Эта формула в точности соответствует данным наблюдения.

Сделаем ряд замечаний.

1⁰. Максимальная энергия, которая может быть передана электрону фотоном частоты ν при их взаимодействии, равна $\Delta E_{max} = m_0 c^2 \frac{2\gamma^2}{1+2\gamma}$, где $\gamma = \frac{\lambda_c}{\lambda}$. Из уравнения энергетического баланса (1.19) выразим максимальную скорость, приобретаемую электроном при таком соударении с фотоном

$$v = c \left(1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{2\gamma^2}{1+2\gamma}} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

При $\gamma \rightarrow 0$ скорость также стремится к нулю $v \approx 2c\gamma \rightarrow 0$, а при $\gamma \rightarrow \infty$ скорость электрона стремится к скорости света $v \approx c(1 - \frac{1}{2\gamma^2}) \rightarrow c$. Таким образом, хотя величина комптоновского смещения не зависит от частоты падающего излучения, но величина передаваемой электрону энергии, а, следовательно, и величина приобретаемого электроном импульса, существенным образом зависят от нее.

2⁰. В связи с этим возникает ряд любопытных вопросы. Например, является ли комтон-эффект указанием на то, что фотон может делиться на части? Действительно, при рассеянии на электроне фотон теряет часть своей энергии, однако, т.к. фотон сам является квантом энергии, то оставшаяся часть также является фотоном, только меньшей энергии. Этот рассеянный фотон является новым фотоном или представляет собой часть исходного? Из этого вопроса логически вытекает вопрос механизме взаимодействия фотона с электроном. Действительно ли это взаимодействие подобно соударению двух бильярдных шаров? Или, возможно, электрон поглощает фотон, а затем испускает другой, получив импульс отдачи? В связи с этим интересно сравнить комтон-эффект с фотоэффектом. В последнем, как известно, фотон поглощается целиком (т.е. исчезает), однако поглощает его не изолированный электрон, а система в целом – атом или кристалл. Подчеркнем вместе с тем, что экспериментально было подтверждено строгое соблюдение законов сохранения энергии и импульса в одиночном акте взаимодействия фотона и электрона.

3⁰. В рассеянном излучении наряду со смещенной линией наблюдается также и несмещенная линия. Несмещенная линия может быть конечно обусловлена фотонами избежавшими столкновения с электронами. Однако, помимо этого, несмещенная линия может быть обусловлена фотонами, сталкивающимися с электронами внутренних оболочек атомов. Эти электроны сильно связаны с ядром и их уже нельзя считать сво-

бодными, поэтому при взаимодействии фотонов с такими электронами обмен энергией и импульсом происходит с целым атомом. В связи с большой массой атома фотон практически не передает ему своей энергии и количества движения. Следовательно частота излучения при рассеянии не меняется.

Эффект Комтона подтвердил гипотезу о квантовой природе электромагнитного излучения и сыграл существенную роль в дальнейшем развитии квантовых представлений. Дальнейшее подтверждение корпускулярных представлений о природе света было получено в опытах Боте и Гейгера. Изучая рассеяние рентгеновских лучей на водороде, они с помощью схемы совпадений доказали одновременность акта рассеяния и появление электрона отдачи. Таким образом, комптоновское рассеяние представляет собой пример процесса, в котором свет ведет себя как частица с вполне определенной энергией и вполне определенным импульсом.

1.2.4 Гипотеза де-Бройля и ее экспериментальное подтверждение

В 1925 г. Л. де Бройль выдвинул гипотезу о том, что корпускулярно-волновой дуализм присущ не только излучению, но распространяется и на вещество. Де Бройль предположил, что с частицей вещества связана волна материи, точно так же, как с квантом света связана световая волна. Это соответствие устанавливается энергетическим соотношением

$$E = h\nu.$$

Из теории относительности следует, что энергия и импульс являются родственными величинами (1.18), поэтому ради внутренней согласованности следует положить, что [f16]

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (1.21)$$

где $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ - волновой вектор, или [f17]

$$p = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.22)$$

В том же году Эльзассер предложил использовать кристаллы для наблюдения дифракции электронов и доказательства их волновой природы. Действительно, можно создать пучок электронов с заданным импульсом, пропустив их через ускоряющую разность потенциалов, тогда

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{2meU}},$$

где m - масса и e - заряд электрона, U - ускоряющая разность потенциалов. Если U выражать в вольтах, а длину волны в ангстремах, то можно получить выражение

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}}.$$

Отсюда следует, что при $U = 100$ В длина дебройлевской волны электронов будет примерно 1.225 \AA , что сравнимо с межатомными расстояниями в кристаллах. При $U = 10^4$ В для длины электронных волн получим примерно 0.1225 \AA , что сравнимо с длиной волны жесткого рентгеновского излучения.

В 1927 г. Дэвиссон и Джермер установили, что при отражении электронных пучков от металлов имеет место интерференция электронов, причем по своей форме это явление оказалось полностью аналогичным интерференции рентгеновских лучей. После этого открытия уже не оставалось сомнений в необходимости развития новых представлений о природе материи, тем более, что вскоре была получена дифракция при рассеянии на кристаллах пучков медленных нейтронов и даже молекулярных пучков водорода и атомов гелия. Дифракционные эксперименты с целыми атомами показывают, что волновые свойства являются не просто индивидуальной особенностью одних лишь электронов. Здесь проявляется новый принципиальный характер микроскопических явлений, т.к. при дифракции молекул волновым законам интерференции подчиняется их центр масс, т.е. некоторая абстрактная точка.

В заключение приведем высказывание М. Борна, иллюстрирующее не только случайность открытий в науке, но также, что наиболее важно, необходимость их своевременности. *"Хотя и удивительно, что дифракция электронов не была открыта раньше, этот факт все же следует считать чрезвычайно счастливой случайностью для зарождающейся в то время атомной теории. Какая растерянность овладела бы учеными, если бы сразу вслед за открытием катодных лучей вдруг были бы одновременно поставлены эксперименты и по определению их заряда и способности к отклонению (в магнитном поле - К.П.), и по изучению их способности к интерференции! Ведь и сама боровская теория атома, которой впоследствии суждено было послужить исходным рубежом для построения волновой механики, существенно базировалась на предположении, что электрон представляет собой электрически заряженную корpusкулу."*⁶

⁶М. Борн. Атомная физика. М.: Мир, 1970. - 484 с. // С. 113.

1.3 Теория Бора

После опытов Резерфорда стало понятно, что атом представляет собой систему, состоящую из тяжелого компактного положительно заряженного ядра и обращающихся вокруг ядра электронов, суммарный отрицательный заряд которых равнялся по абсолютной величине заряду ядра. Была предложена так называемая планетарная модель атома, которая, как уже отмечалось во введении к этой главе, была внутренне противоречивой и не могла описать наблюдаемые атомные спектры. Для решения этой проблемы, как уже отмечалось, Н. Бор, основываясь на гипотезах Планка и Эйнштейна, сформулировал два постулата:

1. Атомы и атомные системы могут длительно пребывать только в определенных стационарных состояниях, в которых, несмотря на происходящие в них движения заряженных частиц, они не излучают и не поглощают энергию. Эти состояния характеризуются энергиями, образующими дискретный ряд: E_1, E_2, \dots, E_n . Стационарные состояния устойчивы. Изменение энергии в результате поглощения или излучения электромагнитного поля или в результате соударения может происходить только при полном скачкообразном переходе из одного стационарного состояния в другое.
2. При переходе из одного стационарного состояния в другое атомы испускают или поглощают излучение только строго определенной частоты. Излучение, испускаемое или поглощаемое при переходе из состояния E_m в состояние E_n , монохроматично, и его частота ν определяется из условия

$$h\nu = E_m - E_n,$$

получившем название условия частот Бора.

Оба эти постулата резко противоречат классической физике. Действительно, согласно первому постулату, атомы не излучают, хотя электроны, входящие в их состав, движутся по замкнутым траекториям, т.е. ускоренно. Согласно второму постулату, частота излучения атомов не связана с периодическим движением электронов.

Опыты Франка и Герца. Квантовые постулаты Бора нашли непосредственное экспериментальное подтверждение в опытах Дж. Франка и Г. Герца, проведенных ими в 1912 - 1914 гг. В этих опытах атомы или молекулы разреженного газа обстреливались медленными электронами. Если соударения происходят упруго, то распределение абсолютных величин скоростей электронов не меняется, в противном случае оно должно измениться. Результаты опытов Франка и Герца показали следующее.

1. При скоростях электронов, меньших некоторого критического значения, соударения происходят вполне упруго, т.е. электрон не передает атому своей энергии; он меняет только направление скорости, но не ее величину.

2. При скоростях, достигающих критического значения, удар происходит неупруго. При этом электрон теряет свою энергию, а атом переходит в стационарное состояние с большей энергией.

Таким образом, атом или вообще не воспринимает энергию (упругий удар) или воспринимает ее, но только в количествах, равных разности энергий двух стационарных состояний.

Спектральные серии атома водорода. Спектральные линии атомного водорода обнаруживают в своей последовательности простые закономерности. Были открыты следующие серии спектральных линий, частоты ν которых описывались простыми соотношениями.

Серия Лаймана (ультрафиолетовое излучение)

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Серия Бальмера (видимое излучение, получена первой в 1885 г.)

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Серия Пашена (инфракрасное излучение)

$$\nu = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Серия Брэкетта (инфракрасное излучение)

$$\nu = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Серия Пфунда (дальний инфракрасный диапазон)

$$\nu = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

В каждой серии значение n превышает значение целого числа, квадрат которого стоит в знаменателе первой дроби. Отсюда вытекает общая формула

$$\nu = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = T_m - T_n,$$

где выполнено условие $n > m$. Величина $T_k = R/k^2$, $k = 1, 2, 3, \dots$ была названа спектральным термом. Постоянная R называется постоянной Ридберга, а ее числовое значение, как будет показано ниже, равно $R = 109737.309 \text{ см}^{-1}$ или $R = 3.3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Классическое рассмотрение атома водорода. Пусть атом представляет собой неподвижное ядро с положительным зарядом Ze , вокруг которого по круговой орбите радиуса r вращается электрон массой m и зарядом $-e$ (планетарная модель). Это движение характеризуется равенством сил кулоновского притяжения и центробежной силы инерции

$$m\omega^2 r = \frac{Ze^2}{r^2}.$$

Отсюда получим

$$m\omega^2 r^2 = \frac{Ze^2}{r}.$$

Согласно закону сохранения энергии, сумма кинетической и потенциальной энергий данной системы постоянна, т.е.

$$\frac{1}{2}m\omega^2 r^2 - \frac{Ze^2}{r} = E = \text{const.}$$

Используя вышеприведенные формулы, получим

$$E = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2 = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r} = -\left(\frac{Z^2 e^4 m \omega^2}{8}\right)^{\frac{1}{3}},$$

где последнее выражение получено при подстановки $r = [Ze^2/(m\omega^2)]^{1/3}$. Далее, после возведения в куб, получим следующее соотношение [е3]

$$\frac{|E|^3}{\omega^2} = \frac{Z^2 e^4 m}{8} = \text{const.} \quad (1.23)$$

Таким образом, с точки зрения классических представлений, в атоме водорода любому радиусу орбиты r или любой угловой скорости ω соответствует определенная энергия E , т.е., другими словами, они являются непрерывными величинами. Этот вывод находится в противоречии со спектроскопическими данными.

Принцип соответствия. В 1923 г. Н. Бор предложил критерий, который получил название принципа соответствия. Суть этого принципа состоит в следующем. Законы классической физики применимы ко всем

процессам движения тел вплоть до весьма малых, порядка атомных, масштабов. Например, не возникает больших затруднений при классическом рассмотрении движения атомов как целого (вспомним кинетическую теорию газов). Поэтому необходимо принять непререкаемый постулат - новая механика должна в применении к классическим объектам давать те же результаты, что и классическая физика. Другими словами, необходимо потребовать, чтобы в предельном случае больших масс или макроскопических масштабов новая механика переходила в классическую. Принцип соответствия сыграл важную роль в становлении и интерпретации квантовой механики. Проиллюстрируем применение этого принципа на примере атома водорода.

Основываясь на спектральных закономерностях можно выразить энергию, необходимую для удаления электрона от ядра на бесконечность из состояния, соответствующему спектральному терму T_n , т.е. энергию ионизации атома из состояния с энергией E_n

$$E_n = -\frac{hR}{n^2}.$$

Энергия ионизации атома водорода из основного состояния $E_1 = -hR$ называется потенциалом ионизации. Расстояние между термами уменьшается по мере увеличения номера терма (или энергетического уровня). В применении к атому водорода принцип соответствия утверждает, что чем больше номер терма, тем лучше для него должны выполняться законы классической механики. Действительно, по мере увеличения n расстояние между спектральными термами уменьшается, стремясь к нулю при $n \rightarrow \infty$ и, следовательно, атом асимптотически приближается к состоянию непрерывного спектра, которое согласуется с классической теорией.

Рассмотрим два высоко возбужденных терма $n, m \gg 1$. Частота излучения при переходе с уровня n на уровень m равна

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = R \frac{m^2 - n^2}{n^2 m^2} \approx R \frac{2(m - n)}{n^3}.$$

Последнее выражение в этой цепочке равенств получено при условии, что $n, m \gg 1$ и $n \approx m$. Если $m - n = 1$, то получим основную частоту излучения

$$\nu_1 \approx \frac{2R}{n^3}.$$

Для случая $m - n = 2$ получим в два раза большую частоту $\nu_2 = 2\nu_1$, для случая $m - n = 3$, соответственно, в три раза большую частоту из-

лучения $\nu_3 = 3\nu_1$ и т.д. Таким образом, при высоких степенях возбуждения атом излучает аналогично классическому дипольному осциллятору с собственной частотой ν_1 и соответствующими высшими гармониками.

Подставим в энергию терма E_n вместо номера n его выражение через основную частоту $n = (2R/\nu_1)^{\frac{1}{3}}$, тогда получим

$$E \approx -hR \left(\frac{\nu_1^2}{4R^2} \right)^{\frac{1}{3}} = - \left(\frac{Rh^3\nu_1^2}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = - \left(\frac{Rh^3\omega^2}{16\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где $\omega = 2\pi\nu_1$. Отсюда сразу получаем следующее равенство [e4]

$$\frac{|E|^3}{\omega^2} = \frac{Rh^3}{16\pi^2} = \text{const}, \quad (1.24)$$

которое должно совпадать с (1.23) при больших n , согласно принципу соответствия. Приравнявая (1.23) и (1.24), мы получим выражение для постоянной R

$$R = R_0 Z^2,$$

где

$$R_0 = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}$$

называется постоянной Ридберга. Подставив в эту формулу значения констант e, m и h , измеренные другими методами, мы получим числовое значение для постоянной Ридберга, которое совпадет со значением, полученным из независимых спектроскопических измерений. Сейчас принято следующее значение этой для постоянной $R_0 = 109737 \text{ см}^{-1} = 3.29 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Как показали измерения над ионами He^+, Li^{2+}, \dots , постоянная R правильно зависит от зарядового числа ядра Z , т.е. $R \sim Z^2$. Более того, если учесть конечность массы ядра M и рассмотреть задачу в системе центра масс атома, то можно оценить поправку, обусловленную тем, что вместо массы электрона в формулу для R_0 будет входить приведенная масса атома

$$\mu = \frac{mM}{m+M} = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}}.$$

Следовательно,

$$R = R_0 \frac{Z^2}{1 + \frac{m}{M}}.$$

Это полностью подтвердилось экспериментально. Например, в спектре иона гелия He^+ имеется целый ряд линий, которые почти (но все же

не совсем) совпадают с линиями водородного спектра. Это расхождение обусловлено тем, что масса ядра гелия в четыре раза больше ядра атома водорода, т.е. протона. Зависимость частоты спектральных линий от массы ядра атома использовали для обнаружения изотопов. Таким образом был обнаружен тяжелый водород - дейтерий.

Установив определенную связь между радиусом орбиты, частотой обращения и энергией в планетарной модели атома, классическая механика, тем не менее, не дала объяснения спектральным закономерностям излучения атомов. Для приведения в соответствие с наблюдениями необходимо воспользоваться постулатами Бора, которые, однако, не раскрывают природу такого поведения атомных систем. На эти вопросы ответила новая теория, но прежде чем переходить к ее систематическому изложению, мы кратко остановимся на боровской квантовой теории. Теория Бора, хотя и оказалась не вполне состоятельной, но она сыграла роль первого толчка и, что наиболее важно, она оказалось необходимой для обоснования и интерпретации волновой механики.

Квантование боровских орбит. Из вышеприведенных формул легко получить выражение для радиусов боровских электронных орбит

$$a_n = -\frac{Ze^2}{2E_n} = a_0 \frac{n^2}{Z},$$

где величина

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

называется боровским радиусом - это радиус первой круговой орбиты электрона в атоме водорода. Напомним, что $\hbar = h/2\pi$. Числовое значение боровского радиуса $a_0 = 0.528 \text{ \AA}$.

Аналогично для частоты обращения электрона получаем выражение

$$\omega_n = \omega_0 \frac{Z^2}{n^3},$$

где

$$\omega_0 = \frac{me^4}{\hbar^3}.$$

Для орбитального момента $L = [\vec{r} \vec{p}]$ (\vec{r} - радиус-вектор, \vec{p} - импульс), связанного с обращением электрона вокруг ядра, получим [f18]

$$L_n = ma_n^2 \omega_n = n\hbar. \quad (1.25)$$

Отсюда следует, что в атоме Бора орбитальный момент всегда составляет целое число элементарных квантов действия \hbar . Это утверждение

называют квантовым условием для орбитального момента. Квантование орбитального момента, как показало дальнейшее развитие теории, играет существенную роль в квантовой механике.

Рассмотрим пример вращающейся молекулы, которую представим как твердое тело - ротатор или волчок. Вращение происходит вокруг некоторой фиксированной оси и момент инерции молекулы относительно этой оси обозначим I . Момент импульса молекулы относительно этой оси $L = I\omega$, где ω - угловая скорость вращения. Энергия вращения волчка

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}.$$

Если принять в качестве постулата условие квантования орбитального момента, т.е. $L = n\hbar$, то для вращательных уровней энергии получим выражение

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2I}n^2.$$

Такие энергетические уровни были зарегистрированы экспериментально (так называемые деландровские термы).

Квантование эллиптических орбит. Пусть электрон движется вокруг ядра по эллиптической орбите. Выпишем полную энергию электрона

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 = E = \text{const.}$$

Представим это выражение в виде

$$\frac{p^2}{a^2} + \frac{r^2}{b^2} = 1,$$

где $a = \sqrt{2mE}$ и $b = \sqrt{2E/m\omega^2}$ - полуоси эллипса на фазовой плоскости импульса p и радиус-вектора электрона r .

Вычислив площадь эллипса, мы найдем общее условие квантования электронных орбит в боровском атоме [f19]

$$\oint p dr = \pi ab = nh. \quad (1.26)$$

Строгий вывод этого условия, которое называется условием (или постулатом) квантования Бора - Зоммерфельда, основан на использовании теории адиабатических инвариантов в переменных действие - угол. Мы не будем здесь останавливаться на этом, отсылая читателя к уже цитированной книге М. Борна.

Приведем пример применения постулата Бора - Зоммерфельда к простым задачам. Пусть частица свободно движется в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками, расположенными в точках $x_1 = 0$ и $x_2 = L$. Используя условие (1.26), определим энергию частицы, которую она может принимать, находясь в таком потенциальном ящике. Так как движение частицы является свободным, то при ее движении импульс p остается постоянным, а при упругом отражении от бесконечно высокой потенциальной стенки меняется на $-p$. Следовательно, условие Бора - Зоммерфельда дает следующий результат

$$\oint p dx = 2p \int_0^L dx = 2pL = nh.$$

Отсюда получим, что [f019]

$$p_n = \frac{nh}{2L} \text{ и, следовательно, } E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}. \quad (1.27)$$

Из этого выражения видно, что импульс частицы и ее энергия принимают не любые, а только определенные значения, которые представляют спектр значений. Как мы увидим ниже, более строгая теория приводит для этой задачи практически к эквивалентному результату. В заключение отметим, что теория Бора, опирающаяся на классическую механику, сыграла роль переходного звена в создании последовательной теории квантовых явлений.

1.3.1 Вопросы и задачи

1. Используя формулу Планка для ρ_ν вычислить интегральную плотность излучения и получить формулу (1.15), а также рассчитать числовое значение постоянной Стефана - Больцмана.

2. Вычислить до какой максимальной температуры нагреется равномерно покрытое слоем сажи тело, лежащее, скажем, в гамаке на лазурном берегу Средиземного моря в полдень, когда интенсивность солнечной радиации у поверхности Земли составляет примерно 0.9 кВт/м^2 . Потерями тепла в результате теплообмена с окружающим воздухом пренебречь.

3. Используя теорему вириала показать, что для гармонического осциллятора его средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной энергии.

4. Используя условие квантования Бора - Зоммерфельда получить энергетический спектр одномерного гармонического осциллятора.

5. Частица массы m свободно движется по сфере радиуса $a = const$ (плоский жесткий ротатор). Используя условие Бора - Зоммерфельда определить энергетический спектр ротатора.

1.4 Волновой пакет и гипотеза де Бройля

1.4.1 Волновой пакет

Напомним некоторые сведения из теории волнового движения. Волновым уравнением является уравнение вида [e5]

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - \nabla^2 \xi = 0, \quad (1.28)$$

где $\xi = \xi(\vec{r}, t)$ - функция, описывающая изменение в пространстве и времени некоторой физической величины, c - постоянная, имеющая размерность скорости, $\nabla^2 \equiv \Delta$ - дифференциальный оператор Лапласа. В общем случае функция ξ является векторной величиной. Уравнение (1.28) является линейным дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных. В декартовых координатах оператор Лапласа имеет вид [f20]

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1.29)$$

Частным решением уравнения (1.28) является решение в виде плоских волн. Если, например, ось x направить вдоль направления распространения плоской волны, определяемого волновым вектором \vec{k} , то уравнение плоской волны запишется в виде [f21]

$$\xi(x, t) = \xi_0 e^{i(kx - \omega t)}, \quad (1.30)$$

где ξ_0 - амплитуда волны, а показатель экспоненты называется фазой волны: $k = 2\pi/\lambda$ - волновой вектор, λ - длина волны, ω - циклическая частота. Поверхность постоянной фазы называется фронтом волны. Если эта поверхность представляет собой плоскость, то волна является плоской. Так, например, из (1.30) поверхность постоянной фазы определяется из уравнения [e6]

$$kx - \omega t = const. \quad (1.31)$$

Очевидно, что для любого фиксированного момента времени t_0 получим $x = const$, что является уравнением плоскости в трехмерном пространстве. Дифференцируя обе части (1.31) по времени, получим скорость

распространения волнового фронта [e7]

$$v_0 = \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\omega}{k}, \quad (1.32)$$

которая называется фазовой скоростью.

В силу линейности уравнения (1.28), любая суперпозиция частных решений $\xi_j(x, t)$ этого уравнения является также его решением [f22]

$$\xi(x, t) = \sum_j C_j \xi_j(x, t), \quad (1.33)$$

где постоянные коэффициенты C_j - амплитуды соответствующих волн.

Рассмотрим суперпозицию плоских волн вида (1.33). Будем полагать, что волновые вектора этих волн лежат в непрерывном интервале $[k_0 - \Delta k/2, k_0 + \Delta k/2]$ и для простоты положим все амплитуды волн одинаковыми и равными A . В силу непрерывного распределения волновых векторов, сумма в (1.33) заменится интегралом [f23]

$$\xi(x, t) = \frac{A}{\Delta k} \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{i(kx - \omega t)} dk. \quad (1.34)$$

Здесь следует заметить, что при переходе от дискретного к непрерывному распределению волновых векторов индекс суммирования j заменяется на $\frac{dk}{\Delta k}$. Если бы амплитуды волн были различными, то C_j трансформировались бы в $C(k)$ и входили бы в подынтегральное выражение (1.34).

В общем случае частота волны зависит от волнового вектора, что выражается уравнением

$$\omega = \omega(k)$$

и называется законом дисперсии. Вид этой функции а priori не известен, но его можно определить из эксперимента. Оставляя пока в стороне вопрос о конкретном виде зависимости $\omega(k)$, разложим эту функцию в ряд Тейлора в окрестности точки k_0 [f24]

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} \right|_{k_0} (k - k_0)^2 + \dots \quad (1.35)$$

Ограничимся сначала линейным членом разложения и введем обозначения

$$\omega(k_0) = \omega_0, \quad \omega_1 = \omega'(k - k_0), \quad \omega' = \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0},$$

тогда

$$\omega(k) \approx \omega_0 + \omega_1.$$

Подставим это разложение в формулу (1.34) и, проведя очевидные преобразования, получим [f25]

$$\xi(x, t) = \frac{A}{\Delta k} \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} e^{i(k - k_0)(x - \omega' t)} dk \equiv B e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}. \quad (1.36)$$

Фактор B вычисляется следующим образом [f26]

$$B = \frac{A}{\Delta k} \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{i(k - k_0)(x - \omega' t)} dk = A \frac{\sin \eta}{\eta}, \quad (1.37)$$

где

$$\eta = \frac{\Delta k}{2} (x - \omega' t).$$

Таким образом для волнового пакета получаем выражение [f27]

$$\xi(x, t) = A \frac{\sin \eta}{\eta} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} = B(x, t) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}. \quad (1.38)$$

По форме - это уравнение плоской волны с амплитудой $B(x, t)$, зависящей от координаты и времени. Фазовая скорость этой волны по определению равна $v_0 = \omega_0/k_0$. График функции $f(x) = \frac{\sin(x)}{x}$ представлен на рис.1.2.

На рис.1.3 представлена пространственная развертка волнового пакета (1.38) $\xi(x)$ при условии, что $\lambda_0 = \frac{1}{2} \text{ \AA}$, а $\Delta k = k_0/4$ и $\omega' = v_0/2$ (т.е., как будет видно из дальнейшего, групповая скорость волнового пакета в два раза меньше его фазовой скорости; вдоль оси абсцисс масштабной единицей является ангстрем [\AA]). Из этого рисунка видно, что функция $B(x)$ (рис.1.2) является огибающей для высокочастотного волнового процесса, определяемого центральной частотой ω_0 . Группа волн - волновой пакет движется в пространстве с определенной так называемой групповой скоростью. Эту скорость можно определить из условия постоянства условной "фазы" η амплитуды $B(x, t)$. Действительно, условие $\eta = \text{const}$ определяет ту или иную точку на пространственной развертке волнового пакета (рис.1.3). Например, $\eta = 0$ соответствует максимуму при $x = 0$. Тогда, скорость движения этого максимума определится дифференцированием по времени уравнения

$$x - \omega' t = \text{const}$$

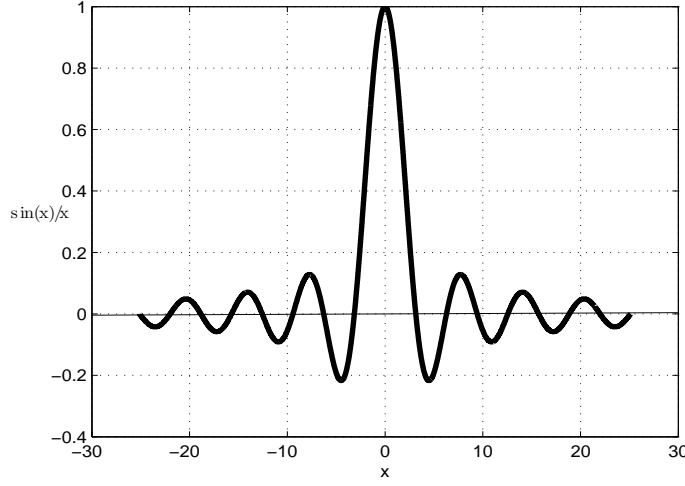


Рис. 1.2: График функции $f(x) = \frac{\sin(x)}{x}$. Вдоль оси абсцисс значения координат даны в ангстремах (\AA)

и приведет к результату [f28]

$$v_g = \omega' = \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k=k_0}. \quad (1.39)$$

Это и есть групповая скорость (ср. с (1.32)).

В экспериментах всегда регистрируется не амплитуда волны, а энергия, переносимая волной, которая пропорциональна квадрату амплитуды волны, т.е. $I \sim |\xi(x, t)|^2$. График функции $I(x)$ представлен на рис.1.4. Из этого рисунка видно, что основная доля энергии сосредоточена в области $4 \leq \Delta x \leq 4$. Следующий (первый побочный) максимум распределения интенсивности волны примерно в 20 раз меньше интенсивности главного максимума, интенсивность второго побочного максимума уже в 60 раз меньше интенсивности главного и т.д. Из этого наблюдения можно сделать важный вывод о пространственной локализации волнового пакета. Зафиксируем какой-либо момент времени, например $t = 0$. Тогда, согласно (1.38), пространственное распределение энергии волнового пакета будет таким же, как на рис.1.4, только теперь в качестве аргумента будет выступать величина $\eta_0 = \frac{1}{2}\Delta k x$.

Принимая это во внимание, мы можем сказать, что пространственная область локализации волнового пакета не может быть меньше, чем $\Delta \eta_0 \geq 2\pi$, что легко видеть из (1.38). В эксперименте для оценки ширины импульса принято определять ее по уровню половинной высоты. Оцененную таким образом величину называют полушириной импульса

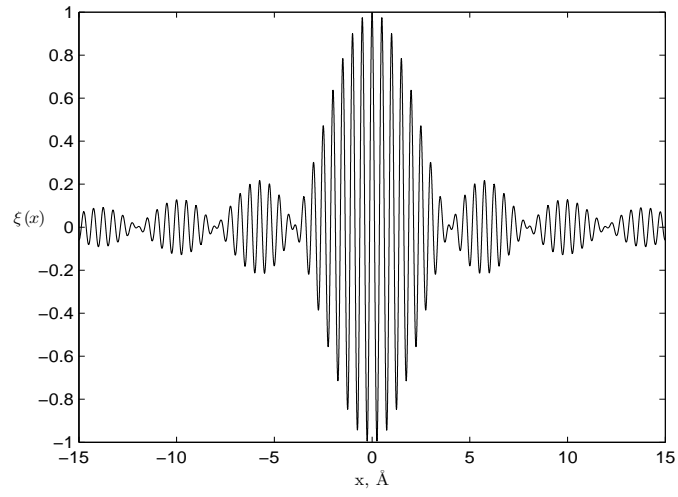


Рис. 1.3: Пространственная развертка волнового пакета $\xi(x)$, согласно (1.38). Принято, что $A = 1$.

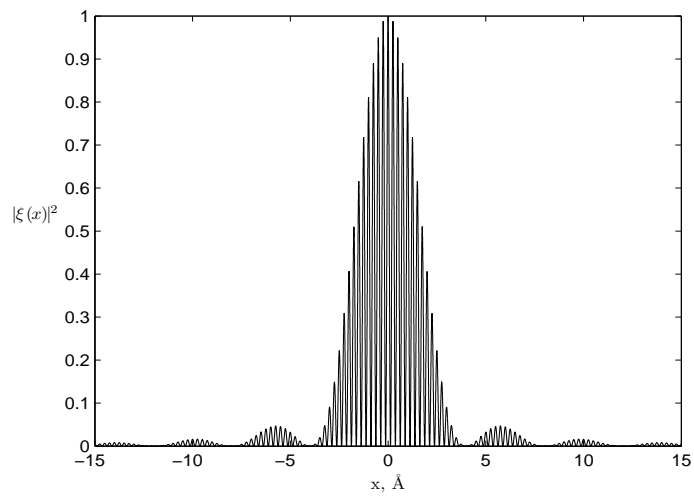


Рис. 1.4: Пространственная развертка энергии волнового пакета $|\xi(x)|^2$. Принято, что $A = 1$.

и именно ее используют для его характеристики. Поступая аналогично, можно рассчитать, что равенство $|\xi|^2 = \frac{1}{2}$ выполняется примерно при $\eta_0 \approx \frac{\pi}{2}$. Следовательно, мы можем ослабить неравенство, положив, что величина $\Delta\eta_0$ не может быть меньше π , т.е. $\Delta\eta_0 \geq \pi$. Используя принятые обозначения, запишем следующее, хорошо известное в оптике, неравенство [f29]

$$\Delta k \Delta x \geq 2\pi. \quad (1.40)$$

Отсюда следует, что чем уже набор волн в волновом пакете, тем больше пространственная область локализации этого пакета, и наоборот. Очевидно, что чем меньше пространственная область локализации волнового пакета, тем более он похож на компактную частицу. Заметим, что в предельном случае одной волны, которой соответствует вполне определенное значение волнового вектора k_0 , мы получаем полную делокализацию волнового процесса. Следовательно, монохроматическая волна имеет бесконечную протяженность, занимая при этом все пространство.

Совершенно аналогично можно определить временную локализацию волнового пакета, т.е. определить связь между интервалом времени Δt , необходимым для прохождения волнового пакета через заданную точку, и интервалом частот $\Delta\omega$ волн, необходимых для формирования такого волнового пакета. Для этого зафиксируем какую-либо точку пространства, например, положим $x = 0$. Тогда, $\eta(x, t) \rightarrow \eta(0, t) = \frac{\Delta k}{2} \omega' t$. Проведя аналогичные рассуждения с точностью до замены $x \rightarrow \omega' t$, а также учтя, что согласно (1.35) $\Delta\omega = \omega' \Delta k$, получим следующее неравенство [f30]

$$\Delta\omega \Delta t \geq 2\pi. \quad (1.41)$$

Это также хорошо известное в оптике неравенство, связывающее ширину спектральной линии $\Delta\omega$ с длительностью процесса излучения Δt .

1.4.2 Расплывание волнового пакета

Фазовая и групповая скорости. После формулировки гипотезы де Бройля и экспериментального ее подтверждения возникла проблема интерпретации новых данных. Одной из первых попыток такой интерпретации была попытка решить корпускулярно - волновой дуализм, представив частицу в виде волнового пакета. Представим, что частица, например, электрон представляет собой волновой пакет. Мы можем вычислить фазовую v_0 и групповую v_g скорости такого пакета. Пусть электрон движется со скоростью v_e в свободном пространстве. Тогда, используя соотношения $E = \hbar\omega$ и $p = mv_e = \hbar k$, получим

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{mc^2}{\hbar}, \quad m = \frac{\hbar k}{v_e}.$$

Подставив выражение для массы в выражение для частоты, получим

$$\omega = \frac{c^2}{v_e} k,$$

откуда вытекает по определению выражение для фазовой скорости [f31]

$$v_0 = \frac{c^2}{v_e} > c. \quad (1.42)$$

Последнее неравенство обусловлено тем, что всегда $v_e < c$. Таким образом фазовая скорость для электрона получается больше скорости света. Тем не менее этот результат ничему не противоречит. Дело в том, что фазовая скорость не связана с движением, которое рассматривается как физический процесс. Она не может быть измерена экспериментально. Эта скорость не связана с переносом какого-либо вида энергии или информации. В качестве известного примера, иллюстрирующего это высказывание, приведем скорость перемещения солнечного зайчика по стене. Представим себе зеркальце, прикрепленное к оси полого цилиндра. При повороте оси поворачивается и зеркальце, а "зайчик" перемещается по внутренней стенке цилиндра. Пусть радиус цилиндра равен R , тогда время, необходимое свету для прохождения этого расстояния равно $\tau = R/c$. Если угловая скорость вращения оси есть ω , то "зайчик" перемещается по стене со скоростью $v_0 = R\omega$. Если вращать зеркальце с такой скоростью, чтобы свет при повороте на любой угол успевал дойти до стенки, т.е. $\omega \leq \omega_m = 2\pi/\tau$, то, например, при $\omega = \omega_m$ для фазовой скорости получим $v_0 = 2\pi c > c$. Есть еще ряд примеров, иллюстрирующих эфемерность фазовой скорости, т.е. скорости некоторой воображаемой (математической или абстрактной) точки. Например, скорость движения точки пересечения двух прямых.

Вычислим теперь групповую скорость электронного волнового пакета. По определению

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\partial E}{\partial p}.$$

Для фотона, т.е. для безмассовой частицы, $m_0 = 0$, энергия равна $E = cp$ и, как легко видеть, фазовая и групповая скорости равны скорости света $v_0 = v_g = c$.

Для частиц с ненулевой массой покоя энергия равна

$$E = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}.$$

Следовательно,

$$v_g = \frac{c^2 p}{E} = \frac{c^2 m v_e}{m c^2} = v_e.$$

Таким образом, для электронов групповая скорость волнового пакета дебройлевских волн совпадает со скоростью самого электрона. Этот результат и послужил эвристическим соображением для попытки интерпретации частиц в виде волновых пакетов волн де Бройля. Однако достаточно скоро обнаружились принципиальные трудности для такой интерпретации. Проблема заключалась в устойчивости волнового пакета.

Расплывание волнового пакета. Как известно, фаза волны $(kx - \omega t)$ определяет амплитуду волны в данный момент времени в данной точке пространства. Если закон дисперсии, определяющий зависимость частоты волны от волнового вектора, выражается простым соотношением

$$\omega = ck,$$

то все волны в данной среде распространяются с одинаковыми скоростями, со скоростью c .

Если же закон дисперсии другой, например такой, какой следует из (1.35)) при учете квадратичного члена, [f32]

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} \right|_{k_0} (k - k_0)^2, \quad (1.43)$$

то волны с разными волновыми векторами будут иметь различные скорости. Это означает, что фазовые соотношения между волнами будут нарушаться в процессе распространения волнового пакета и, следовательно, будет изменяться интерференционная картина, т.е. будет меняться форма волнового пакета. Нарушение условий интерференции означает исчезновение волнового пакета. Определим характерное время такого исчезновения, т.е. распылывания волнового пакета. Подставим (1.43) в (1.34) и проведем процедуру выделения полного квадрата в показателе экспоненты. После несложных преобразований получим следующее выражение [f33]

$$\xi(x, t) = \frac{A}{\Delta k} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\omega'' t}} e^{i\phi} \int_{y_1}^{y_2} e^{-iy^2} dy, \quad (1.44)$$

где

$$\phi = k_0 x - \omega_0 t + \frac{2(x - \omega' t)^2}{\omega'' t} - \pi, \quad y = \frac{x - \omega' t - \frac{1}{2} \omega'' t (k - k_0)}{\sqrt{\frac{1}{2} \omega'' t}}.$$

Значения пределов интеграла понятно из (1.34): $y_1 = y|_{k=k_0-\Delta k/2}$, $y_2 = y|_{k=k_0+\Delta k/2}$. Здесь введено также очевидное обозначение

$$\omega'' = \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2}.$$

Если предположить, что в формировании волнового пакета принимает участие достаточно широкий набор длин волн, а в предел вообще допустить, что $\Delta k \rightarrow \infty$, то интеграл в (1.44) может быть вычислен точно

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-iy^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{2}}(1-i).$$

Далее напомним, что экспериментально всегда измеряется интенсивность, а не амплитуда волны, т.е. $I = |\xi(x, t)|^2$. Из (1.44) получим

$$I = \frac{2\pi A^2}{(\Delta k)^2 \omega'' t}.$$

Из предыдущего рассмотрения понятно, что $A^2 = I_0$, где I_0 максимум интенсивности волнового пакета. Тогда это равенство можно преобразовать к следующему виду

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\tau}{t} \Big|_{t>\tau},$$

где характерное время [f34]

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega''(\Delta k)^2} = \frac{(\Delta x)^2}{h \frac{\partial^2 E}{\partial p^2}}, \quad (1.45)$$

полученно при учете $\Delta k \Delta x \approx 2\pi$, а также очевидного равенства

$$\omega'' = \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} = \hbar \frac{\partial^2 E}{\partial p^2}.$$

Это время, согласно (1.43), характеризует набег разности фаз порядка π между крайними волнами, составляющими пакет, и обусловлено квадратичным членом. Следовательно, можно принять, что при $t < \tau$ набег разности фаз между различными волнами пакета еще достаточно мал и волновой пакет существует практически в начальной форме (1.38). Однако, при $t > \tau$ из-за набег дополнительной разности фаз порядка π интерференция волн пакета нарушается и сам волновой пакет распадается на отдельные волны. Таким образом, время τ можно считать характерным временем существования волнового пакета.

Вычислим характерное время существования волнового пакета для фотонов. Энергия фотонов выражается формулой $E = cp$ и, следовательно, $\frac{\partial^2 E}{\partial p^2} = 0$. Согласно (1.45) получим для фотонов $\tau \rightarrow \infty$, т.е. волновой пакет не расплывается никогда. Для частиц с ненулевой массой покоя $E = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}$ и, следовательно, $E'' = 1/m$. Если скорость частицы достаточно мала, т.е. $v_e \ll c$, то $E'' = 1/m_0$. Отсюда получим характерное время существования волнового пакета

$$\tau = m_0(\Delta x)^2/h.$$

Для песчинки $m_0 \approx 0.1$ г, $\Delta x \approx 0.1$ см, получим $\tau \approx 10^{24}$ с, т.е. пакет не расплывается. Для электрона $m_0 \approx 10^{-27}$ г, $\Delta x \approx 10^{-8}$ см, получим $\tau \approx 10^{-17}$ с, что свидетельствует о мгновенном расплывании электронного волнового пакета. Подобного рода оценки и послужили основанием для отказа от интерпретации микрочастиц в виде волновых пакетов дебройлевских волн.

1.4.3 Вопросы и задачи

1. Условие Брэгга - Вульфа для дифракционных максимумов имеет вид

$$2d \sin \phi = n\lambda,$$

где d - расстояние между кристаллическими плоскостями, ϕ - угол скольжения, т.е. угол между лучом и кристаллической плоскостью, λ - длина волны дифрагирующих лучей, n - порядок дифракционного максимума. В опытах Дэвиссона и Джермера по дифракции электронного пучка на монокристалле никеля угол $\phi = 80^\circ$, $d = 2.03 \text{ \AA}$. Вычислить ускоряющую разность потенциалов электронной пушки для наблюдения дифракционного максимума 7-го порядка.

2. Вычислите скорость белковой молекулы массы $10^4 D$, дебройлевская длина волны которой составляет 2 \AA . Как вы думаете, если бы удалось создать монохроматический пучок таких молекул, то наблюдалась бы дифракционная картина при рассеянии этого пучка на кристалле?

Глава 2

Математический аппарат квантовой механики и его физическое содержание

2.1 Уравнение Шредингера

2.1.1 Различные формы уравнения движения материальной точки в классической механике.

В классической механике движение частицы можно описать, задав ее функцию Гамильтона $H(q, p, t)$, где q, p - обобщенные координаты и импульс частицы (векторные величины), t - время. Если функция H явно от времени не зависит, т.е.

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0,$$

то полная энергия частицы не меняется с течением времени

$$H = E = \text{const}$$

и в нерелятивистском случае имеет вид [e8]

$$\frac{p^2}{2m} + U(q) = E = \text{const}. \quad (2.1)$$

Здесь первое слагаемое есть кинетическая энергия частицы $T = p^2/2m$, m - ее масса покоя, $U(q)$ - потенциальная энергия частицы.

1⁰. Уравнение Ньютона. Возьмем полную производную по времени от функции (2.1), учтя при этом, что координаты могут зависеть от времени, $q = q(t)$. Так как энергия системы не меняется с течением времени,

то эта производная должна равняться нулю. В результате получим

$$\frac{dp}{dt} = -\vec{\nabla} U(q) = \vec{F}.$$

Здесь $\vec{\nabla} \equiv grad$ - дифференциальный оператор градиента, $\vec{F} = -\vec{\nabla} U$ - сила. Это и есть уравнение Ньютона [e9]

$$\frac{dp}{dt} + \vec{\nabla} U(q) = 0. \quad (2.2)$$

2⁰. Уравнение Лагранжа 2-го рода. Введем функцию Лагранжа (лагранжиан) $L = T - U = \frac{p^2}{2m} - U(q)$. Учитывая, что $p = m\dot{q}$, получим

$$\frac{dL}{d\dot{q}} = p, \quad \frac{dL}{dq} \equiv \vec{\nabla} L = -\vec{\nabla} U.$$

Подставив эти выражения в уравнение Ньютона (2.2), получим уравнение Лагранжа 2-го рода [e10]

$$\frac{d}{dt} \frac{dL}{d\dot{q}} - \frac{dL}{dq} = 0. \quad (2.3)$$

3⁰. Канонические уравнения Гамильтона. Введем функцию Гамильтона

$$H = p\dot{q} - L = \frac{p^2}{2m} + U(q).$$

Отсюда получим [e11]

$$\frac{\partial H}{\partial \dot{q}} = p \Rightarrow \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}. \quad (2.4)$$

Это первое каноническое уравнение Гамильтона. Из цепочки очевидных равенств получим второе каноническое уравнение [e12]

$$\frac{\partial H}{\partial q} = \frac{\partial U}{\partial q} = -F = -\frac{dp}{dt} \Rightarrow \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}. \quad (2.5)$$

3⁰. Уравнение Гамильтона - Якоби. Введем функцию действия S

$$S(q, t) = \int_0^t L dt'.$$

Вычислим градиент этой функции

$$\vec{\nabla} S = \int \frac{dL}{dq} dt = \int (-\vec{\nabla} U) dt = \int \vec{F} dt = \int d\vec{p} = \vec{p}.$$

Таким образом [e13]

$$\vec{\nabla} S = \vec{p}. \quad (2.6)$$

Возьмем полную производную от функции действия

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \vec{\nabla} S \frac{\partial q}{\partial t} = L.$$

Подставим сюда выражение (2.6), получим

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \dot{q}p = L \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial t} = L - \dot{q}p = -H.$$

В результате получаем уравнение Гамильтона - Якоби [e14]

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H. \quad (2.7)$$

Подставляя вместо функции Гамильтона (2.1) с учетом (2.6), получим другую форму этого уравнения [e15]

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\vec{\nabla} S)^2 + U(q) = 0. \quad (2.8)$$

Если потенциальная энергия явно от времени не зависит (т.е. $H = E = const$), то это уравнение имеет интеграл [e16]

$$S(q, t) = -E \cdot t + S_0(q), \quad (2.9)$$

где $S_0(q)$ называется укороченным действием.

Подставив (2.9) в (2.8), получим следующее выражение [e17]

$$|\vec{\nabla} S_0| = p = \sqrt{2m(E - U(q))}. \quad (2.10)$$

Рассмотрим поверхность равного действия, т.е. [e18]

$$-E \cdot t + S_0(q) = const. \quad (2.11)$$

Так как поверхность укороченного действия стационарна (S_0 явно от времени не зависит), то из (2.11) следует, что поверхность равного действия движется. Это легко представить по аналогии с движением поверхности постоянной фазы $kx - \omega t = const$. Скорость для каждой точки поверхности S определяется обычным образом

$$v_S = \frac{dQ}{dt},$$

где dQ - расстояние, проходимое элементом поверхности за время dt , в направлении, перпендикулярном к этому элементу поверхности. Возьмем полную производную по времени от уравнения (2.11), тогда, учитывая, что $\vec{\nabla} S_0 \perp S_0$, получим [e19]

$$v_S = \frac{dS}{dt} = \frac{E}{|\vec{\nabla} S_0|} = \frac{E}{p} = \frac{E}{mv_e}, \quad (2.12)$$

где v_e - скорость материальной точки.

Таким образом, одновременно с поверхностью равного действия S движется материальная точка, причем траектория движения материальной точки всегда остается перпендикулярной к поверхности равного действия. Вид траектории определяется уравнением [e20]

$$(\vec{\nabla} S_0)^2 = 2m(E - U(q)). \quad (2.13)$$

2.1.2 Волновая и геометрическая оптика. Уравнение эйконала.

В случае электромагнитных волн, распространяющихся в некоторой среде с показателем преломления n , волновое уравнение (1.28) слегка модернизируется [e21]

$$\frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - \nabla^2 \xi = 0, \quad (2.14)$$

где под ξ понимаются компоненты напряженности электрического или магнитного полей. Если показатель преломления среды постоянен $n = const$, т.е. среда является однородной, то уравнение (2.14) имеет решение в виде плоских (1.30), где волновой вектор имеет вид $k = 2\pi/\lambda = n\omega/c$, откуда следует, что скорость распространения волны $v_0 = c/n$.

Если среда является неоднородной, то показатель преломления является функцией пространственных координат $n = n(q)$. Найдем вид решения уравнения (2.14) в случае, когда показатель преломления является медленно меняющейся функцией, т.е. показатель преломления мало меняется на масштабах порядка длины волны λ . В этом случае будем искать решение (2.14) в виде [e22]

$$\xi(q, t) = \xi_0(q) \exp(i(\vec{k}_0 l(\vec{q}) - \omega t)), \quad (2.15)$$

где $k_0 = 2\pi/\lambda = \omega/c$ - волновой вектор в вакууме, введенная величина $l(\vec{q})$ называется эйконалом. Подставим (2.15) в (2.14) и, проводя необходимые действия, приравняем нулю действительную и мнимую части

получившегося выражения. В результате этого получим [e23]

$$\begin{aligned}\frac{1}{\xi_0 k_0^2} \nabla^2 \xi_0 + n^2 - (\vec{\nabla} l)^2 &= 0, \\ \xi_0 \nabla^2 l + 2 \vec{\nabla} \xi_0 \cdot \vec{\nabla} l &= 0.\end{aligned}\quad (2.16)$$

Предположим, что характерный линейный размер неоднородности среды существенно превышает длину волны λ_0 . В пределе, когда характерный размер неоднородности становится очень большим, можно осуществить предельный переход, полагая длину волны исчезающе малых размеров по сравнению с размером неоднородности среды

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Big|_{\lambda \rightarrow 0} \rightarrow \infty.$$

Тогда из первого уравнения (2.16) получим [e24]

$$(\vec{\nabla} l)^2 = n^2(\vec{q}) \Rightarrow |(\vec{\nabla} l)^2| = n(\vec{q}). \quad (2.17)$$

Это есть основное уравнение геометрической оптики или уравнение эйконала (Клаузиус). Введем единичный вектор \vec{s} , направленный по градиенту эйконала $l(\vec{q})$, т.е. $\vec{\nabla} l = |\vec{\nabla} l| \vec{s}$. Тогда для волнового вектора получим выражение

$$k = \frac{n(\vec{q})\omega}{c} = k_0 n(\vec{q}) = k_0 |\vec{\nabla} l| = k_0 (\vec{\nabla} l \cdot \vec{s}).$$

Отсюда следует важное соотношение [e25]

$$\vec{k} = k_0 n \vec{s} = k_0 \vec{\nabla} l. \quad (2.18)$$

Очевидно, что световые лучи направлены по волновому вектору вдоль эйконала и, вообще говоря, согласно (2.17), их траектория может отличаться от прямой линии. Рефракция - есть классический пример такого искривления световых лучей в неоднородной среде. Благодаря этому явлению, мы видим Солнце в течении нескольких минут после его захода за линию горизонта. Это также следует из рассмотрения движения фронта волны, т.е. поверхности постоянной фазы $\vec{k}_0 l(\vec{q}) - \omega t = \text{const}$. Взяв полную производную по времени от этого выражения, получим

$$(\vec{k}_0 \vec{\nabla} l) v_n - \omega = 0 \Rightarrow v_n = \frac{c}{n},$$

где v_n фазовая скорость волны в среде с показателем преломления n .

Каков смысл второго уравнения (2.16)? Домножив это уравнение на ξ_0 , легко видеть, что оно преобразуется в следующее уравнение

$$\vec{\nabla}(\xi_0^2 \vec{\nabla} l) = 0.$$

Отсюда следует, что произведение квадрата амплитуды волна на градиент эйконала остается величиной постоянной при изменении пространственных координат. Взяв модуль этой величины, получим

$$\xi_0^2 |\vec{\nabla} l| = \xi_0^2(q) n(q) = \text{const.}$$

Это соотношение, как нетрудно догадаться, выражает закон сохранения энергии при распространении волн в среде.

2.1.3 Оптико - механическая аналогия.

Сопоставим друг с другом следующие выражения

$$S_0(q) - E \cdot t = \text{const} \Leftrightarrow \vec{k}_0 l(\vec{q}) - \omega t = \text{const.}$$

$$\vec{p} = \vec{\nabla} S = \vec{\nabla} S_0 \Leftrightarrow \vec{k} = k_0 \vec{\nabla} l.$$

$$(\vec{\nabla} S_0)^2 = 2m(E - U(q)) \Leftrightarrow (\vec{\nabla} l)^2 = n^2(q).$$

Из рассмотрения этих соответствий можно заключить следующее

$$S \sim \vec{k}_0 l(\vec{q}) - \omega t.$$

$$S_0 \sim \vec{k}_0 l(\vec{q}).$$

$$E \sim \omega.$$

$$\vec{p} \sim \vec{k}.$$

$$2m(E - U(q)) \sim n^2(q).$$

Заметим, что мы получили эту оптико - механическую аналогию, рассматривая предельный случай коротких волн, когда волновая оптика переходила в геометрическую.

2.1.4 Уравнение Шредингера.

В связи с этой аналогией возникает вопрос о механическом уравнении, которое соответствовало бы волновому уравнению не только в области

коротких, но и в области длинных волн. Предположим, что некая волновая функция, напоминающая по структуре плоскую волну, для такого, неизвестного пока, уравнения существует и имеет вид [e26]

$$\psi(\vec{r}, t) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\vec{r}, t)\right). \quad (2.19)$$

Вычислим частные производные этой функции и , сделав необходимые преобразования, получим

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -i\hbar \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

Используя уравнение Гамильтона - Якоби (2.7) и сделав формальную подстановку, получим

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

Отсюда следует, что умножение функции Гамильтона на функцию ψ с точностью до постоянного множителя равносильно дифференцированию этой функции по времени. Основываясь на этом, мы можем формально ввести оператор энергии [e27]

$$\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (2.20)$$

Аналогично, вычислив градиент от функции (2.19), получим

$$\vec{\nabla} S = -i\hbar \frac{1}{\psi} \vec{\nabla} \psi \Rightarrow \vec{p}\psi = -i\hbar \vec{\nabla} \psi.$$

Аналогично предыдущему, основываясь на этом равенстве, можно формально ввести оператор импульса [e28]

$$\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla} \quad (2.21)$$

Теперь, учитывая, что функция Гамильтона равна $H = \frac{p^2}{2m} + U(r)$ и делая соответствующие подстановки в уравнение Гамильтона - Якоби (2.7), получим [e29]

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U(r)\psi. \quad (2.22)$$

Здесь использовано правило вычисления действия оператора $\hat{p}^2 = \hat{p}\hat{p} = -\hbar^2 \nabla^2$. Отсюда видно, что без введения операторов это уравнение получить невозможно. Это уравнение называется уравнением Шредингера.

Приведенные здесь рассуждения не являются выводом этого уравнения. Это уравнение не выводится, оно постулируется, как любой физический закон. Его справедливость обусловлена адекватностью выводов, следующих из применения этого уравнения к решению конкретных физических задач.

Используя (2.19), получим

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \psi, \\ \vec{\nabla} \psi &= \frac{i}{\hbar} \vec{\nabla} S \psi, \\ \nabla^2 \psi &= -\frac{1}{\hbar^2} (\vec{\nabla} S)^2 \psi + \frac{i}{\hbar} \nabla^2 S \psi.\end{aligned}$$

Подставив эти выражения в (2.22), получим уравнение[e30]

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\vec{\nabla} S)^2 + U(q) - \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 S \psi = 0, \quad (2.23)$$

которое отличается от классического уравнения Гамильтона - Якоби (2.8) присутствием последнего слагаемого. Если формально устремить постоянную Планка к нулю, $\hbar \rightarrow 0$, то мы получим уравнение классической механики. Такой предельный переход аналогичен переходу от волнового уравнения в оптике к уравнению эйконала геометрической оптики. Условие $\hbar \rightarrow 0$ соответствует переходу от дискретности к непрерывности, характерной для классических представлений.

2.2 Физический смысл волновой функции

*Продуктивное физическое мышление
требует сочетания как интуиции, так и математики.
Д. Бом*

2.2.1 Уравнение непрерывности

Рассмотрим поток несжимаемой жидкости плотности ρ , текущий со скоростью \vec{v} . Выделим мысленно некоторый пространственный объем Ω в жидкости. Масса жидкости, втекающая в эту область через поверхность σ в единицу времени, равна $\Delta m = - \int_{\sigma} \rho \vec{v} \vec{n} d\sigma$, где \vec{n} - внешняя нормаль к поверхности, знак минус перед интегралом указывает на то, что жидкость втекает в область пространства, ограниченную данной поверхностью. Будем считать объем выделенной области постоянным, т.е.

$\Omega = const$. Если бы жидкость была сжимаемой, то увеличение ее массы в выделенном объеме в единицу времени вычислялось бы по формуле

$$\Delta m = \int_{\Omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Omega.$$

Так как жидкость несжимаема, то $\rho = const$ и, следовательно, сколько жидкости втекает, столько же и вытекает. Тем не менее мы можем считать выполненным равенство

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Omega = - \int_{\sigma} \rho(\vec{v}\vec{n}) d\sigma.$$

Используя формулу Остроградского, преобразуем поверхностный интеграл в объемный

$$\int_{\sigma} \rho(\vec{v}\vec{n}) d\sigma = \int_{\Omega} div(\rho\vec{v}) d\Omega.$$

Подставив это выражение в предыдущее и учтя, что данное равенство справедливо для любого фиксированного объема, получим уравнение непрерывности [a1]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div \vec{j} = 0 \quad (2.24)$$

Где величина $\vec{j} = \rho\vec{v}$ называется плотностью потока. Уравнение непрерывности есть следствие постоянства (сохранения) переносимой физической величины в заданной области пространства. В данном случае - это масса жидкости. Действительно, как мы уже отметили, сколько жидкости втекает в выделенный объем, столько же и вытекает. Следовательно масса жидкости в данном объеме не меняется. Формально в этом можно убедиться, мысленно окружив выделенный объем замкнутой поверхностью и написав равенство

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho d\Omega = - \oint (\vec{j} d\vec{\sigma}).$$

Так как поток через замкнутую поверхность равен нулю, то отсюда получим

$$\int \rho d\Omega = const = m,$$

где m - масса жидкости заключенная в выделенном объеме. Таким образом уравнение непрерывности выражает закон сохранения некоторой физической величины (массы, заряда и т.п.).

2.2.2 Плотность и ток вероятности

Волновая функция ψ , входящая в уравнение Шредингера (2.22), является комплексной функцией. Следовательно уравнение Шредингера справедливо и для функции ψ^* , комплексно сопряженной функции ψ . Такое уравнение имеет вид

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + U(r) \psi^*.$$

Произведем следующую процедуру: уравнение Шредингера (2.22) домножим слева на функцию ψ^* , а уравнение Шредингера для комплексно сопряженной функции домножим слева на ψ ; затем вычтем почленно из первого получившегося уравнения второе. В результате получим

$$-i\hbar \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} (\psi \nabla^2 \psi^* - \psi^* \nabla^2 \psi).$$

Далее, заметим, что

$$\frac{\partial(\psi\psi^*)}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}$$

и

$$\text{div} \left(\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi \right) = \psi \nabla^2 \psi^* - \psi^* \nabla^2 \psi.$$

Подставив эти выражения в предыдущее уравнение, получим уравнение аналогичное уравнению непрерывности (2.24) [a2]

$$\frac{\partial(\psi\psi^*)}{\partial t} + \frac{i\hbar}{2m} \text{div} \left(\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi \right) = 0. \quad (2.25)$$

Здесь плотность, неопределенной пока, физической величины выражается следующим образом [a3]

$$\rho_\psi = \psi\psi^*. \quad (2.26)$$

Плотность потока соответственно имеет вид [a4]

$$j_\psi = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi \right). \quad (2.27)$$

Согласно общим представлениям, уравнение (2.25) выражает закон сохранения некоторой величины p [a5]

$$p = \int_{\Omega} \psi\psi^* d\Omega = \text{const}, \quad (2.28)$$

где интегрирование производится по всему пространству.

Поскольку уравнение Шредингера является линейным дифференциальным уравнением, то волновая функция ψ , являющаяся его решением, определена с точностью до произвольного постоянного числового множителя. Этот множитель всегда можно выбрать так, чтобы интеграл (2.28) был равен единице, т.е. [а6]

$$\int_{\Omega} \psi \psi^* d\Omega = 1. \quad (2.29)$$

Это условие называется условием **нормировки** волновой функции ψ . Так как, по определению,

$$\psi \psi^* = \psi^* \psi = |\psi|^2,$$

то условие нормировки можно записать так [а7]

$$\int_{\Omega} |\psi|^2 d\Omega = 1. \quad (2.30)$$

Согласно интерпретации, предложенной М. Борном, величина $\rho_{\psi} = |\psi|^2$ является **плотностью вероятности** нахождения частицы в данной точке пространства, а, соответственно, величина $dp = |\psi|^2 d\Omega$ есть **вероятность** обнаружения частицы в области пространства объемом $d\Omega$, содержащей данную точку. Величина j_{ψ} называется, соответственно, током вероятности. Саму волновую функцию ψ Р. Фейнман предлагает называть амплитудой вероятности, но данный термин не является общепринятым.

Каковы были основные соображения, приведшие к такой интерпретации волновой функции? Например, как можно понять проявление волновых свойств частиц в опытах по дифракции пучка электронов на кристалле? Для объяснения дифракционной картины надо допустить, что после прохождения периодической структуры распределение электронов в пространстве пропорционально относительной интенсивности волны в этом месте пространства. Можно ли считать, что сами частицы являются волнами? Это нельзя принять по следующим причинам. Во-первых, при дифракции волна разбивается на систему дифрагировавших волн. Электрон же ведет себя как единая целая частица. Об этом свидетельствуют эксперименты с потоком одиночных электронов. Во-вторых, эти же опыты свидетельствуют о том, что волновые свойства нельзя приписать коллективному поведению электронов в пучке, как, например, это характерно для частиц в звуковой волне.

На основании этого М. Борн в 1926 г. предложил статистическую интерпретацию волновой функции: интенсивность дебройлевских волн в данной области пространства в данный момент времени пропорциональна вероятности обнаружения частицы в этой области пространства. Таким образом ψ -функция является вспомогательным понятием, используемым в квантовой механике для вычисления значений физических величин в состояниях, описываемых этой функцией.

2.2.3 Принцип суперпозиции состояний

*Одним из новых законов природы,
который является наиболее фундаментальным,
является принцип суперпозиции состояний.*

П. Дирак

Уравнение Шредингера (2.22) является основным уравнением нерелятивистской квантовой механики. Волновые функции, получающиеся в результате решения этого уравнения, определяют различные состояния квантовой системы. Одним из основных положений квантовой механики является принцип суперпозиции состояний, который утверждает, что если система может находиться в состояниях

$$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$$

то она может находиться и в состояниях, описываемых волновыми функциями, которые являются линейными комбинациями этих волновых функций [a8]

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + a_3\psi_3 + \dots, \quad (2.31)$$

где коэффициенты a_k - любые комплексные числа. Глубокий смысл этого принципа выяснится в дальнейшем при рассмотрении конкретных примеров. Сейчас отметим, что многие квантовые эффекты обусловлены этим принципом, в частности, явление дифракции электронного пучка на кристаллической структуре. Этот принцип подтверждает справедливость уравнения Шредингера, как физического закона, и является его формальным следствием, как математического уравнения.

Так как уравнение Шредингера является линейным дифференциальным уравнением, то из него формально следует не только принцип суперпозиции, но и то, что волновая функция определена с точностью до произвольного комплексного множителя. Следовательно, если ψ характеризует какое-либо состояние квантовой системы, то волновая функция $\psi_1 = a\psi$ характеризует тоже самое состояние.

Из этих свойств вытекает геометрическая интерпретация волновой функции как вектора-состояния в некотором абстрактном пространстве. В общем случае это пространство может быть бесконечномерным, тогда оно называется гильбертовым. Легко видеть, что в такой интерпретации состояние системы определяется только направлением вектора-состояния, но не его длиной.

2.3 Линейные операторы в квантовой механике

2.3.1 Самосопряженные операторы

Оператор называется линейным, если он обладает следующими свойствами [b1]

$$\widehat{M}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \widehat{M} f_1 + c_2 \widehat{M} f_2, \quad (2.32)$$

где c_1 и c_2 - постоянные комплексные коэффициенты.

Оператор является определенным, если он задан на некотором множестве функций, т.е. если указан закон (правило), с помощью которого каждой функции из заданного множества сопоставляется функция из того же множества. Операторы, заданные на различных множествах функций, являются различными. Например, оператор Лапласа ∇^2 может быть определен: 1) на множестве всех дважды дифференцируемых функций, определенных в бесконечном пространстве; 2) на множестве дважды дифференцируемых функций, которые отличны от нуля внутри некоторой области пространства и удовлетворяют определенным граничным условиям на границе этой области.

Операторы, содержащие операцию дифференцирования, называются дифференциальными операторами; содержащие операцию интегрирования - интегральными; содержащие и дифференциальные и интегральные операции - интегро-дифференциальными операторами. Частным случаем интегральных операторов являются так называемые функционалы. Функционалом называется оператор, который, действуя на любую функцию из заданного множества функций, дает в результате некоторую постоянную. Например, функционалом относительно функции ψ является скалярное произведение

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int \psi^* \phi dr$$

в случае произвольной фиксированной функции ϕ .

В предыдущем разделе были формально введены операторы импульса [b2]

$$\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla} \quad (2.33)$$

и энергии [b3]

$$\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.34)$$

или [b4]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}). \quad (2.35)$$

Введение операторов в квантовую механику позволило построить математический аппарат квантовой теории. Процедура введения операторов в квантовой механике, которая носит название процедуры квантования, определяется следующими правилами.

1. Некоторой физической величине F сопоставляется оператор \hat{F} .
2. Наблюдаемой (т.е. реальной) физической величине F соответствует так называемое квантово-механическое среднее значение $\langle F \rangle$ оператора этой величины, которое вычисляется по правилу [b5]

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi dr, \quad (2.36)$$

где интегрирование производится по всей области изменения величины F .

3. Для того, чтобы это среднее значение соответствовало физически наблюдаемой величине, оно должно быть вещественным, т.е. необходимо выполнение условия [b6]

$$\langle F \rangle^* = \langle F \rangle. \quad (2.37)$$

Это условие накладывает определенные требования на операторы \hat{F} . Действительно, согласно (2.36)

$$\langle F \rangle^* = \int \psi \hat{F}^* \psi^* dr,$$

следовательно, должно выполняться равенство [b7]

$$\int \psi^* \hat{F} \psi dr = \int \psi \hat{F}^* \psi^* dr. \quad (2.38)$$

Операторы, удовлетворяющие этому условию называются самосопряженными или эрмитовыми операторами. Если оператор \hat{F} является эрмитовым, то эрмитово-сопряженный оператор обозначается \hat{F}^+ . Общее

определение эрмитов-сопряженного оператора дается выражением¹

$$\int \psi^* \hat{F} \chi dr = \int \chi (\hat{F}^+ \psi)^* dr.$$

Если оператор совпадает со своим эрмитово-сопряженным оператором, т.е.

$$\hat{F} = \hat{F}^+.$$

, то из определения эрмитово-сопряженного оператора получим

$$\int \psi \hat{F} \chi dr = \int \chi (\hat{F} \psi)^* dr.$$

Такие операторы называются самосопряженными. В квантовой механике используются только линейные (для удовлетворения принципу суперпозиции) и самосопряженные (чтобы среднее значение было действительным) операторы.

Примеры.

1. Рассмотрим оператор координаты \hat{r} , действие которого на волновую функцию ψ сводится к простому умножению, т.е. $\hat{r} = r$. Среднее значение этого оператора

$$\langle r \rangle = \int \psi^* \hat{r} \psi dr = \int r |\psi|^2 dr.$$

Очевидно, что среднее значение координаты есть всегда действительное число.

2. Рассмотрим оператор импульса (2.33). Для простоты рассмотрим x -компоненту этого оператора $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Вычислим среднее значение этого оператора

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \int \psi^* \hat{p}_x \psi dx = \int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = \\ &= -i\hbar \psi^* \psi \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx = \int \psi \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi^* dx = \int \psi \hat{p}_x^* \psi^* = \langle p_x \rangle^*. \end{aligned}$$

Проведя аналогичные вычисления для других компонент оператора импульса, убедимся, что оператор импульса является самосопряженным оператором. При вычислении этого интеграла принималось очевидное условие $\psi^* \psi \Big|_{-\infty}^{\infty} = |\psi|^2 \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$, соответствующее предположению отсутствия частиц на бесконечности.

¹В алгебраической теории линейных операторов определение эрмитово-сопряженного оператора дается следующими образом: $(\hat{A}x, y) = (x, \hat{A}^*y)$, если при этом $\hat{A} = \hat{A}^*$, то оператор \hat{A} - самосопряженный.

3. Аналогично можно показать, что оператор $\hat{F} = (-i\hbar\vec{\nabla})^n$ является самосопряженным. Действие этого оператора на волновую функцию ψ определяется последовательным действием n раз оператора импульса. Очевидно, что и любая степень оператора координаты, является самосопряженным оператором. Следовательно, оператор вида

$$\hat{F} = F_1(\vec{r}) + F_2(-i\hbar\vec{\nabla}),$$

где F_1 и F_2 любые функции, включающие сложение и произведение аргументов, является эрмитовым оператором. Таким образом, если функция F является суммой произвольной функции координат и целой рациональной функцией импульсов, то соответствующий ей оператор, получающийся заменой импульса на оператор \hat{p} , будет самосопряженным оператором

$$F(\vec{r}, \vec{p}) \rightarrow \hat{F} = F(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}).$$

Если функция F содержит произведения координат и импульсов, то не всякий оператор, получающийся из этой функции заменой $p \rightarrow \hat{p}$, будет самосопряженным, т.к. не всякое произведение самосопряженных операторов будет самосопряженным оператором.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. По определению, произведением операторов $\hat{F}\hat{K}$ называется оператор, действие которого на функцию сводится к последовательному действию сначала оператора \hat{K} , а затем оператора \hat{F} . Вообще, произведение операторов некоммутативно, т.е.

$$\hat{F}\hat{K}\psi \neq \hat{K}\hat{F}\psi.$$

Если же действие произведения операторов не зависит от их порядка в произведении, то говорят, что операторы коммутируют друг с другом и записывают это так

$$(\hat{F}\hat{K} - \hat{K}\hat{F})\psi = 0 \Rightarrow [\hat{F}, \hat{K}] = 0.$$

Условие коммутирования операторов. Рассмотрим два эрмитовых оператора $\hat{F} = \hat{F}^+$ и $\hat{K} = \hat{K}^+$. Тогда из вышеприведенного равенства следует, что

$$\int \psi^* \hat{F}\hat{K}\psi dr = \int \psi^* \hat{K}\hat{F}\psi dr.$$

С другой стороны, если оператор $\hat{F}\hat{K}$ является эрмитовым, то выполнено следующее равенство

$$\int \psi^* \hat{F}\hat{K}\psi dr = \int \psi (\hat{F}\hat{K})^+ \psi^* dr.$$

Следовательно, если операторы коммутируют, то произведение операторов должно быть самосопряженным оператором. В этом случае должно быть выполнено равенство

$$\int \psi^* \hat{K} \hat{F} \psi dr = \int \psi \left(\hat{F} \hat{K} \right)^+ \psi^* dr.$$

Из этого равенства следует свойство

$$\left(\hat{F} \hat{K} \right)^+ = \hat{K}^+ \hat{F}^+ = \hat{K} \hat{F}.$$

Это же свойство можно выявить, проследив следующую цепочку очевидных равенств

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{F} \hat{K} \psi dr &= \int \psi^* \hat{F} (\hat{K} \psi) dr = \int (\hat{K} \psi) (\hat{F}^* \psi^*) dr = \\ &= \int (\hat{F}^* \psi^*) \hat{K} \psi dr = \int \psi \hat{K}^* \hat{F}^* \psi^* dr \Rightarrow \left(\hat{K} \hat{F} \right)^+ = \hat{F} \hat{K}. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что если операторы коммутируют, то их произведение является самосопряженным оператором.

Отметим еще полезное свойство. Если \hat{F} и \hat{K} линейные эрмитовы операторы, то операторы

$$\hat{S} = \frac{1}{2} \left(\hat{F} \hat{K} + \hat{K} \hat{F} \right), \quad \hat{G} = i \left(\hat{F} \hat{K} - \hat{K} \hat{F} \right)$$

также являются линейными эрмитовыми операторами. В этом можно убедиться непосредственной проверкой. Если операторы \hat{F} и \hat{K} коммутируют, то $\hat{S} = (\hat{F} \hat{K} = \hat{K} \hat{F})$, а $\hat{G} = 0$.

Примеры.

1. Операторы различных координат

$$[\hat{x}, \hat{y}] \psi = \hat{x} \hat{y} \psi - \hat{y} \hat{x} \psi = xy \psi - yx \psi = 0.$$

Таким образом, эти операторы коммутируют.

2. Операторы различных компонент импульса

$$\begin{aligned} [\hat{p}_x, \hat{p}_y] \psi &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi = \\ &= -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} + \hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, операторы различных компонент импульса коммутируют.

3. Операторы координаты и сопряженной компоненты импульса

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi = x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) x\psi = i\hbar\psi \neq 0.$$

Таким образом, операторы координаты и сопряженной компоненты импульса не коммутируют. Их коммутатор равен

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar.$$

В общем случае это соотношение записывают так [b8]

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad (2.39)$$

где δ_{ij} -символ Кронекера.

4. Оператор момента импульса. Момент импульса в классической механике определяется следующим образом

$$\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}] = \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

Отсюда следует выражение для оператора момента импульса

$$\hat{L} = -i\hbar \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}.$$

Из этого выражения легко получить операторы компонент момента импульса. Например,

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right).$$

Нетрудно установить коммутационные свойства для компонент момента импульса

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\hat{L}_k,$$

где индексы i, j, k образуют циклическую перестановку 1,2,3.

Отметим важное коммутационное соотношение

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0,$$

где $\hat{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ - оператор квадрата полного момента импульса. Этим соотношением мы воспользуемся в дальнейшем.

Оператор углового момента удобно представлять в сферических координатах. Например, найдем вид оператора проекции углового момента на ось z

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Декартовы координаты x, y, z и сферические координаты r, ϑ, φ связаны соотношениями

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi, \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi, \\ z &= r \cos \vartheta. \end{aligned}$$

Обратное преобразование имеет вид

$$\begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2, \\ \cos \vartheta &= \frac{z}{r}, \\ \operatorname{tg} \varphi &= \frac{y}{x}. \end{aligned}$$

Так как, например, $y = y(r, \vartheta, \varphi)$, то

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Аналогичное выражение будет для $\frac{\partial}{\partial x}$. Теперь надо вычислить частные производные, входящие в эти выражения. Например, используя первое уравнение обратного преобразования, получим

$$2r \frac{\partial r}{\partial y} = 2y \Rightarrow \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \vartheta \sin \varphi.$$

Используя второе уравнение обратного преобразования и дифференцируя обе части его по ϑ , получим

$$-\sin \vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial y} = -\frac{zy}{r^3} \Rightarrow \frac{\partial \vartheta}{\partial y} = \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r}.$$

вычислив все необходимые производные и подставив их в выражение для оператора, после несложных упрощений окончательно получим [b9]

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (2.40)$$

Аналогично можно получить выражения для других проекций углового момента

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \operatorname{ctg} \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

Используя эти выражения, получим [b10]

$$\hat{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (2.41)$$

Или это выражение можно записать так [b11]

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\Omega}^2, \quad (2.42)$$

где [b12]

$$\nabla_{\Omega}^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (2.43)$$

угловая часть оператора Лапласа.

2.3.2 Собственные функции и собственные значения операторов

Используя правило для вычисления средних в квантовой механике (2.36), можно вычислить и среднеквадратичное отклонение от среднего значения. Пусть имеется некоторая физическая величина F , которой сопоставлен самосопряженный оператор \hat{F} . Пусть физическая величина может принимать ряд значений, которые мы будем обозначать тем же символом F . Тогда, по определению, отклонением данного значения величины F от ее среднего значения $\langle F \rangle$ выражается следующим образом

$$\Delta F = F - \langle F \rangle.$$

Введем соответствующий оператор для величины этого отклонения

$$\widehat{\Delta F} = \hat{F} - \langle F \rangle.$$

Тогда квантово-механическое среднее для величины отклонения будет

$$\langle \Delta F \rangle^2 = \int \psi^* (\widehat{\Delta F})^2 \psi dr = \int \psi^* \widehat{\Delta F} (\widehat{\Delta F} \psi) dr.$$

Оператор $\widehat{\Delta F}$ является самосопряженным, т.к. $\langle F \rangle$ есть просто действительное число, а оператор \hat{F} является самосопряженным. Следовательно, по определению

$$\langle \Delta F \rangle^2 = \int \widehat{\Delta F} \psi (\widehat{\Delta F}^* \psi^*) dr = \int \left| \widehat{\Delta F} \psi \right|^2 dr.$$

Можно задать вопрос, существуют ли такие состояния ψ , в которых среднеквадратичное отклонение равно нулю, т.е. $\langle \Delta F \rangle^2 = 0$? Другими словами, существуют ли такие состояния, в которых физическая величина F имеет определенные значения? На этот вопрос легко ответить, основываясь на предыдущем равенстве. Именно, должно выполняться равенство

$$\widehat{\Delta F} \psi = 0.$$

Отсюда, используя определение для оператора отклонения, а также полагая, что в состояниях с определенными значениями $\langle F \rangle = F$, получим операторное уравнение [с1]

$$\widehat{F} \psi = F \psi, \quad (2.44)$$

которое называется уравнением на собственные функции и собственные значения оператора \widehat{F} и из решения которого находятся функции, описывающие состояния, в которых физическая величина F имеет определенные значения.

Итак, решение уравнения (2.44) возможны только при определенных значениях величины F . Эти особые значения называются собственными значениями оператора \widehat{F} , а соответствующие функции ψ - собственными функциями. Совокупность собственных значений оператора называется его спектром. Спектр бывает непрерывным и дискретным. Собственные функции обозначают ψ_F . Если спектр дискретный F_1, F_2, \dots , то пишут ψ_n , где n - так называемые квантовые числа, смысл которых выяснится при рассмотрении конкретных операторов. Сформулируем важный вывод: **в состоянии, которое описывается собственной функцией ψ_F оператора \widehat{F} , физическая величина F имеет определенное значение, равное собственному значению этого оператора.** Это означает, что при измерении физической величины, находящейся в состоянии $\psi_{F'}$, будет **достоверно** получаться значение F' .

Если же состояние F описывается волновой функцией ψ не совпадающей ни с одной из собственных функций ψ_F , то при измерении будут получаться разные значения, которые, однако, будут равны тому или иному собственному значению. Таким образом, спектр собственных значений оператора указывает возможные результаты измерений.

Иногда одному собственному значению оператора \widehat{F} соответствуют несколько линейно независимых собственных функций этого оператора. Такие состояния системы называются вырожденными, а число функций, соответствующих данному собственному значению, называется кратностью вырождения.

1⁰. **Действительность собственных значений эрмитовых операторов.** Покажем, что собственные значения самосопряженного оператора всегда действительные. Возьмем операторное уравнение (2.44), перенесем все члены в одну сторону и домножим получившееся равенство слева на комплексно сопряженную функцию ψ^* . Затем возьмем комплексно сопряженное уравнение (2.44) и домножим его слева на функцию ψ . После этого вычтем одно уравнение из другого и проинтегрируем почленно по всей области изменения функций.

$$\begin{aligned} \psi^* (\hat{F} - F) \psi &= 0 \\ - \\ \psi (\hat{F}^* - F^*) \psi^* &= 0 \end{aligned}$$

Группируя и интегрируя, получим

$$(F^* - F) \int \psi^* \psi dr = \int \psi \hat{F}^* \psi^* dr - \int \psi^* \hat{F} \psi dr.$$

Принимая во внимание самосопряженность оператора \hat{F} (см. (2.38)), видим, что правая часть этого равенства равная нулю. Тогда,

$$(F^* - F) \int \psi^* \psi dr = 0$$

и, следовательно,

$$F^* = F,$$

что и доказывает действительность собственных значений эрмитовых операторов.

2⁰. **Ортогональность собственных функций.** Рассмотрим сначала случай дискретного спектра без вырождения. Пусть собственному значению F_n соответствует волновая функция ψ_n , а собственному значению F_m - функция ψ_m . Проведем процедуру, аналогичную проделанной выше,

$$\begin{aligned} \psi_m^* (\hat{F} - F_n) \psi_n &= 0 \\ - \\ \psi_n (\hat{F}^* - F_m^*) \psi_m^* &= 0 \end{aligned}$$

Отсюда, учитывая самосопряженность оператора \hat{F} , получим

$$(F_n - F_m) \int \psi_m^* \psi_n dr = 0.$$

Если $m \neq n$, то $F_m \neq F_n$ и, следовательно, должно быть

$$\int \psi_m^* \psi_n dr = 0.$$

Следовательно, функции ψ_m и ψ_n ортогональны, когда они относятся к различным собственным значениям. Если же $n = m$, т.е. $F_n - F_n = 0$, то интеграл не равен нулю и мы получаем условие нормировки

$$\int |\psi_n|^2 dr = 1.$$

Отсюда следует вывод, что совокупность собственных функций операторов, имеющих дискретный спектр, образуют систему ортонормированных функций, т.е. [с2]

$$\int \psi_m^* \psi_n dr = \delta_{mn}. \quad (2.45)$$

Из проведенного рассуждения следует, что волновые функции операторов с дискретным спектром всегда можно нормировать. Это является следствием того, что в этом случае частица всегда находится в ограниченной области пространства.

3⁰. Полнота системы собственных функций операторов. Пусть физическая величина F находится в состоянии ψ , которое не совпадает ни с одним собственным состоянием ψ_n . Согласно принципу суперпозиции, мы можем это состояние представить в виде линейной комбинации собственных состояний ψ_n [с0]

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n, \quad (2.46)$$

где a_n - коэффициенты. Волновая функция ψ должна быть нормируемой. В общем случае условие нормировки запишется следующим образом

$$\int \psi^* \psi dr = \int \left(\sum_n a_n \psi_n \right)^* \sum_m a_m \psi_m dr = 1$$

В силу линейности операций суммирования и интегрирования мы можем менять их местами, тогда

$$\int \psi^* \psi dr = \sum_n \sum_m \left(\int a_n^* \psi_n^* a_m \psi_m dr \right) = 1$$

Отсюда, учитывая ортонормированность собственных функций оператора, получим [с3]

$$\int \psi^* \psi dr = \sum_n |a_n|^2 = 1. \quad (2.47)$$

Это равенство называют условием полноты системы собственных функций ψ_n . Коэффициенты могут быть вычислены по формуле [с4]

$$a_n = \int \psi_n^* \psi dr, \quad (2.48)$$

что легко получить из разложения функции ψ в ряд по собственным функциям.

Вычислим среднее значение величины F в состоянии ψ . Используя разложения функции ψ по собственным функциям оператора \hat{F} , а также то, что $\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n$, и проведя аналогичные рассуждения, получим

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi dr = \sum_n F_n |a_n|^2.$$

Отсюда следует физический смысл коэффициентов разложения: $|a_n|^2$ есть вероятность того, что в результате измерения физической величины F в состоянии ψ , мы получим значение F_n .

Таким образом, система собственных функций оператора является полной (или замкнутой). Это означает, что любая другая функция ψ , зависящая от тех же переменных и удовлетворяющая тем же граничным условиям и для которой существует интеграл

$$\int |\psi|^2 dr \neq \infty$$

может быть представлена в виде ряда (2.46), коэффициенты которого вычисляются по формулам (2.48). Такое разложение вполне аналогично известному разложению функций в ряды Фурье.

4⁰. Случай вырожденных состояний. При наличии вырождения собственные функции ψ_{nl} оператора \hat{F} удовлетворяют уравнению

$$\hat{F}\psi_{nl} = F_n\psi_{nl},$$

где индекс l нумерует различные функции, соответствующие одному и тому же собственному значению F_n . Легко показать, что для различных собственных значений, т.е. при $n \neq m$ выполняется условие ортогональности

$$\int \psi_{mk}^* \psi_{nl} dr = 0.$$

Однако, при этом, вообще говоря, функции $\psi_{n0}, \psi_{n1}, \dots, \psi_{nf}$ (f - кратность вырождения), соответствующие собственному значению F_n , неортогональны. Покажем на примере двукратного вырождения, что такие

функции всегда можно ортогонализировать. Пусть ψ_{n1} и ψ_{n2} собственные функции оператора \hat{F} , соответствующие собственному значению F_n . Введем две другие функции

$$\varphi_1 = \psi_{n1}, \quad \varphi_2 = a(\psi_{n1} + b\psi_{n2}),$$

где a и b - некоторые комплексные числа. Легко видеть, что φ_2 является также собственной функцией для оператора \hat{F} . Выберем число b так, чтобы выполнялось условие

$$\int \varphi_1^* \varphi_2 dr = 0,$$

т.е.

$$a \int \psi_{n1}^* (\psi_{n1} + b\psi_{n2}) dr = 0.$$

Учитывая, что $\int \psi_{n1}^* \psi_{n1} dr = 1$, получим

$$b = - \left(\int \psi_{n1}^* \psi_{n2} dr \right)^{-1}.$$

Коэффициент a получим из условия нормировки функции φ_2 , $a = \pm (3 + |b|^2)^{-1/2}$.

5⁰. Непрерывный спектр оператора. Собственные функции и собственные значения в случае непрерывного спектра нельзя перенумеровать. Более того, функции ψ_F невозможно нормировать обычным образом, т.к. интеграл от квадрата модуля этих функций расходится. Приведем пример оператора проекции импульса $\hat{p}_x = -i\hbar \partial / \partial x$.

$$-i\hbar \frac{\partial \psi_p}{\partial x} = p_x \psi_p.$$

Это уравнение элементарно решается методом разделения переменных (методом Фурье) и в результате мы получаем собственные функции оператора проекции импульса

$$\psi_p = A e^{i \frac{p_x}{\hbar} x}.$$

Отсюда непосредственно видно, что уравнение имеет решение для любых действительных собственных значений p_x . Следовательно мы имеем непрерывный спектр собственных значений проекции оператора импульса $-\infty < x < \infty$. Говорят, что система (частица) находится в состоянии

сплошного спектра. Функция ψ_p описывает движение частицы с определенным значением импульса p_x вдоль оси x . Попытка нормировки этой функции приведет нас к следующему результату

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_p|^2 dx \rightarrow \infty.$$

Следовательно, функции ψ_p не могут быть нормированы обычным образом.

Метод Борна нормировки волновых функций с непрерывным спектром. Метод Борна состоит в том, что мы накладываем на систему искусственные периодические условия. Предположим, что функции ψ_p являются периодическими с некоторым периодом L . т.е.

$$\psi_p(x) = \psi_p(x + L).$$

Подставив сюда явный вид функции ψ_p , получим

$$A e^{i \frac{p_x}{\hbar} x} = A e^{i \frac{p_x}{\hbar} x} e^{i \frac{p_x}{\hbar} L}.$$

Отсюда получим

$$e^{i \frac{p_x}{\hbar} L} = 1.$$

Это означает, что

$$\frac{p_x}{\hbar} L = 2\pi n \Rightarrow \frac{p_x}{\hbar} = \frac{2\pi n}{L},$$

где n - любое целое число ($n \in \mathbb{Z}$). Предположим, что частица находится где-то на отрезке $-L/2 \leq x \leq L/2$, тогда

$$\int_{-L/2}^{L/2} |\psi|^2 dx = 1.$$

Следовательно,

$$A^2 \int_{-L/2}^{L/2} dx = 1 \Rightarrow A^2 \cdot L = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{L}}.$$

В результате мы получили нормированные функции

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp \left(i \frac{2\pi n}{L} x \right).$$

Вводя искусственную периодичность, мы делаем спектр дискретным. Однако, вычисляя средние значения величины в состоянии ψ_n , в конечном результате можно перейти к пределу $L \rightarrow \infty$. Вычислим, например, $\langle p \rangle$

$$\langle p_x \rangle = \int_{-L/2}^{L/2} \psi_n^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_n dx = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} (-i\hbar) i \frac{2\pi n}{L} dx = \hbar \frac{2\pi n}{L} = p_x.$$

Нормировка на δ - функцию (метод Дирака). Прежде дадим определение и перечислим некоторые свойства δ -функции. По определению функция $\delta(x)$ равна нулю во всех точках, за исключением точки $x = 0$, где она обращается в бесконечность. Интеграл от этой функции по всему пространству равен единице. Таким образом, определение δ -функции дается равенствами

$$\delta(x) = 0, \quad x \neq 0,$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1.$$

Эта функция не является обычной функцией. Действительно, если функция всюду, за исключением одной точки, равна нулю, то интеграл от такой функции должен также быть равен нулю. Поэтому δ -функция относится к классу так называемых обобщенных функций. Ее иногда называют импульсной функцией. С некоторым аналогом такой функции мы встречались при рассмотрении волновых пакетов. Если в формуле (1.34) устремить $\Delta k \rightarrow \infty$, то мы получим истинную δ -функцию

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} dk.$$

Такое представление δ -функции мы используем в дальнейшем.

Перечислим некоторые свойства δ -функции

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - a) dx = f(a).$$

$$x\delta(x) = 0.$$

$$\delta(-x) = \delta(x).$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x).$$

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} [\delta(x - a) + \delta(x + a)].$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) \delta(x - b) dx = \delta(a - b).$$

$$\delta(\varphi(x)) = \sum_n \frac{\delta(x - x_n)}{\left[\frac{d\varphi}{dx} \Big|_{x=x_n} \right]},$$

где x_n являются простыми корнями уравнения $\varphi(x) = 0$.

На основании этих свойств иногда говорят, что δ -функция определяется не заданием ее величины для всех значений аргумента (как это имеет место для обычных функций), а заданием правила интегрирования ее произведений с непрерывными функциями. Еще одним представлением δ -функции является следующее

$$\delta(x) = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\sin(kx)}{\pi x}.$$

Действительно, при $x = 0$ получим

$$\delta(0) = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{k}{\pi} \rightarrow \infty.$$

Интеграл можно представить следующим образом

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \int_{-k}^k \frac{\sin t}{t} dt = 1,$$

где введено обозначение $t = kx$ и использовано, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin t}{t} dt = \pi.$$

Рассмотрим теперь такую цепочку равенств

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^L e^{ikx} dk = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin(xL)}{\pi L} = \delta(x).$$

Отсюда непосредственно следует, что [сб]

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = \delta(x). \quad (2.49)$$

Вернемся теперь к вопросу нормировки. Множество собственных функций $\psi_F(r)$ оператора \hat{F} образуют полную систему функций и в случае непрерывного спектра. В этом случае мы также можем разложить любую функцию $\psi(r)$ тех же переменных по системе собственных функций. Только теперь вместо суммы мы должны писать интеграл (аналог интеграла Фурье), т.е.

$$\psi = \int a_F \psi_F(r) dF,$$

где a_F - коэффициенты разложения. Аналогично состояниям с дискретным спектром величина $|a_F|^2 dF$ определяет вероятность того, что в состоянии $\psi(r)$ величина F будет иметь значение в интервале $(F, F + dF)$.

Условие полноты системы собственных функций $\psi_F(r)$ выражается равенством

$$\int_{(r)} \psi^*(r) \psi(r) dr = \int_{(F)} a_F^* a_F dF = 1.$$

Подставим функцию ψ^* в виде разложения

$$\psi^* = \int_{(F)} a_F^* \psi_F^* dF$$

в левый интеграл этого равенства, тогда будем иметь

$$\int_{(r)} \left(\int_{(F)} a_F^* \psi_F^* dF \right) \psi(r) dr = \int_{(F)} a_F^* \left(\int_{(r)} \psi_F^*(r) \psi(r) dr \right) dF.$$

Составим разность правого интеграла этого равенства и правого интеграла равенства, выражающего условие полноты, в результате получим ноль, т.к. левые части этих равенств равны между собой

$$\int_{(F)} a_F^* \left[\int_{(r)} \psi_F^*(r) \psi(r) dr - a_F \right] dF = 0.$$

Для выполнения этого равенства необходимо соблюдения условия

$$a_F = \int_{(r)} \psi_F^*(r) \psi(r) dr,$$

которое аналогично правилу вычисления коэффициентов разложения в случае дискретного спектра (2.48). Далее, заменим функцию $\psi(r)$ ее разложением, тогда получим

$$a_F = \int_{(r)} \left(\int_{(F)} a_{F'} \psi_{F'} dF' \right) \psi_F^* dr = \int_{(F)} a_{F'} \left(\int_{(r)} \psi_{F'} \psi_F^* dr \right) dF'.$$

Для того, чтобы это равенство выполнялось для любых значений коэффициентов a_F необходимо потребовать выполнения условия [с5]

$$\int_{(r)} \psi_{F'} \psi_F^* dr = \delta(F' - F), \quad (2.50)$$

где $\delta(F' - F)$ так называемая δ -функция Дирака. Если потребовать выполнения этого условия, то мы получаем определение δ -функции

$$\int_{(F)} a_{F'} \delta(F' - F) dF' = a_F.$$

Условие (2.50) является условием нормировки собственных функций в случае непрерывного спектра собственных значений оператора. Это условие обеспечивает возможность интерпретации величины $|a_F|^2 dF$ как вероятности обнаружения значения величины F в интервале $(F, F + dF)$. Из (2.50) следует, что при $F \neq F'$ собственные функции ортогональны, а при $F = F'$ интеграл расходится.

Нормируем на δ -функцию собственные функции $\psi_p = A \exp(i \frac{p}{\hbar} x)$ оператора проекции импульса. С одной стороны, согласно (2.50), имеет место равенство

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'} \psi_p^* dx = \delta(p' - p).$$

С другой стороны, этот же интеграл можно представить в виде

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'} \psi_p^* dx = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \frac{p'}{\hbar} x} e^{-i \frac{p}{\hbar} x} dx = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \frac{p' - p}{\hbar} x} dx = A^2 2\pi \hbar \delta(p' - p).$$

Сравнивая левые части этих равенств, получим

$$A^2 2\pi\hbar = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}.$$

Таким образом, нормированные собственные функции оператора проекции импульса имеют вид

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(i\frac{p}{\hbar}x\right).$$

В заключение отметим, что если оператор имеет и дискретный и непрерывный спектр, то волновую функцию, описывающую состояние соответствующей ему физической величины, можно раскладывать по полной системе функций следующим образом

$$\psi(r) = \sum_n a_n \psi_n(r) + \int a_F \psi_F dF.$$

При этом должно соблюдаться условие полноты системы собственных функций оператора

$$\sum_n |a_n|^2 + \int |a_F|^2 dF = 1.$$

Примеры собственных функций операторов.

1. Рассмотрим оператор проекции углового момента на ось z (2.40). Уравнение на собственные функции и собственные значения имеет вид

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = L_z \psi(\varphi).$$

Угловая переменная φ меняется в пределах $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Отсюда следует важное граничное условие - функция $\psi(\varphi)$ должна быть периодической с периодом 2π . Решение уравнения не представляет труда и мы получаем

$$\psi(\varphi) = A \exp\left(i\frac{L_z}{\hbar}\varphi\right)$$

и используя граничное условие, получим

$$\exp\left(i\frac{L_z}{\hbar}2\pi\right) = 1.$$

Отсюда вытекает, что

$$2\pi \frac{L_z}{\hbar} = 2\pi m$$

или

$$L_z = m\hbar,$$

где $m \in \mathbb{Z}$. Проведя нормировку, получим $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$, следовательно [с7]

$$\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \quad (2.51)$$

Числа m называются квантовыми числами. В данном случае они определяют величину проекции углового момента на ось z . Таким образом, задавая квантовое число, мы задаем значение физической величины в данном состоянии. С функциями (2.51) мы встретимся при рассмотрении задач о квантовом ротаторе и атоме водорода

2. Собственные функции квадрата оператора углового момента. Используя (2.42) и (2.43) можно выписать уравнение для этого оператора. Мы отложим подробное решение этой задачи до раздела "Теория углового момента". Здесь отметим только, что собственные значения выражаются следующим образом

$$L^2 = \hbar l(l+1),$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$ называется орбитальным квантовым числом. Более подробно мы поговорим об этом при рассмотрении атома водорода.

2.4 Соотношение неопределенностей

2.4.1 Условия, при которых несколько физических величин могут иметь определенные значения в одном состоянии

Из предыдущего изложения понятно, что если волновая функция некоторого состояния системы совпадает с собственной функцией оператора \hat{F} , то в этом состоянии физическая величина F имеет определенное значение. Очевидно, что если волновая функция некоторого состояния системы является одновременно собственной функцией нескольких операторов, то в этом состоянии имеют определенные значения все физические величины, соответствующие этим операторам.

Пусть есть две физические величины F и M , которым соответствуют операторы \hat{F} и \hat{M} . Пусть волновая функция ψ является собственной для обоих этих операторов, т.е. имеют место уравнения

$$\begin{aligned} \hat{F}\psi &= F\psi \\ \hat{M}\psi &= M\psi \end{aligned}$$

Подействуем оператором \widehat{M} слева на первое уравнение, а оператором \widehat{F} - соответственно, на второе. После этого вычтем из первого уравнение второе, тогда получим

$$\widehat{M}\widehat{F}\psi - \widehat{F}\widehat{M}\psi = F\widehat{M}\psi - M\widehat{F}\psi = (FM - MF)\psi = 0.$$

Отсюда вытекает требуемое условие

$$[\widehat{F}, \widehat{M}] = 0.$$

Следовательно, для того, чтобы физические величины могли иметь одновременно определенные значения в одном состоянии, операторы этих величин должны коммутировать.

2.4.2 Соотношение неопределенностей Гейзенберга

Установим неравенство, связывающее средние значения двух эрмитовых операторов \widehat{F} и \widehat{M} . Прежде всего заметим следующее

$$\langle \widehat{F}\widehat{F}^+ \rangle = \int \psi^* \widehat{F}\widehat{F}^+ \psi dr = \int (\widehat{F}^+ \psi)^* \widehat{F}^+ \psi dr = \int |\widehat{F}^+ \psi|^2 dr \geq 0.$$

Далее, нетрудно убедиться в том, что

$$(i\widehat{F})^+ = -i\widehat{F}^+.$$

Действительно, с одной стороны, из определения операторного сопряжения

$$\int \phi^* \widehat{F}\psi dr = \int \psi (\widehat{F}^+ \phi)^* dr$$

после умножения на мнимую единицу i , следует, что

$$\int \phi^* i\widehat{F}\psi dr = \int \psi (-i\widehat{F}^+ \phi)^* dr.$$

С другой стороны, для оператора $i\widehat{F}$ по определению имеем

$$\int \phi^* i\widehat{F}\psi dr = \int \psi ((i\widehat{F})^+ \phi)^* dr.$$

Из сравнения левых и правых частей этих равенств вытекает требуемое соотношение. В более общем случае имеем следующее

$$(\widehat{F} + i\widehat{M})^+ = \widehat{F}^+ - i\widehat{M}^+.$$

Если операторы \widehat{F} и \widehat{M} самосопряженные, то самосопряженным оператором является также любая их линейная комбинация, например, такая

$$\widehat{F} + i\lambda\widehat{M},$$

где λ мы полагаем действительным числом. Тогда выполнено следующее неравенство

$$\langle (\widehat{F} + i\lambda\widehat{M}) (\widehat{F} + i\lambda\widehat{M})^+ \rangle \geq 0.$$

Отсюда получим

$$\begin{aligned} & \langle (\widehat{F} + i\lambda\widehat{M}) (\widehat{F}^+ - i\lambda\widehat{M}^+) \rangle = \\ & = \langle \widehat{F}^2 \rangle + \lambda^2 \langle \widehat{M}^2 \rangle - i\lambda \langle \widehat{F}\widehat{M} - \widehat{M}\widehat{F} \rangle \geq 0. \end{aligned}$$

Отсюда непосредственно видно, что среднее от коммутатора есть чисто мнимая величина, иначе среднее значение самосопряженного оператора не будет действительным числом, что недопустимо. Рассматривая это неравенство как квадратное относительно λ , легко понять, что минимальное значение правой части неравенства достигается при значении

$$\lambda = \frac{i}{2} \frac{\langle \widehat{F}\widehat{M} - \widehat{M}\widehat{F} \rangle}{\langle \widehat{M}^2 \rangle}.$$

Само минимальное значение квадратного трехчлена равно

$$\langle \widehat{F}^2 \rangle + \frac{1}{4} \frac{\langle (\widehat{F}\widehat{M} - \widehat{M}\widehat{F})^2 \rangle}{\langle \widehat{M}^2 \rangle} \geq 0$$

Отсюда непосредственно следует

$$\langle \widehat{F}^2 \rangle \langle \widehat{M}^2 \rangle \geq -\frac{1}{4} \langle (\widehat{F}\widehat{M} - \widehat{M}\widehat{F})^2 \rangle.$$

Заменим теперь операторы операторами их отклонения от средних значений, т.е.

$$\widehat{F} \Rightarrow \Delta\widehat{F} = \widehat{F} - \langle \widehat{F} \rangle \text{ и, соответственно, } \widehat{M} \Rightarrow \Delta\widehat{M} = \widehat{M} - \langle \widehat{M} \rangle$$

Непосредственным вычислением легко показать, что

$$\langle \Delta\widehat{F} \rangle \langle \Delta\widehat{M} \rangle - \langle \Delta\widehat{M} \rangle \langle \Delta\widehat{F} \rangle = \widehat{F}\widehat{M} - \widehat{M}\widehat{F}.$$

Следовательно, должно всегда выполняться неравенство [с8]

$$\langle \Delta \widehat{F}^2 \rangle \langle \Delta \widehat{M}^2 \rangle \geq -\frac{1}{4} \left\langle \left(\widehat{F} \widehat{M} - \widehat{M} \widehat{F} \right)^2 \right\rangle. \quad (2.52)$$

Это и есть знаменитое неравенство, устанавливающее соотношение между средними значениями двух эрмитовых операторов. В качестве примера возьмем два оператора \widehat{x} и \widehat{p}_x , коммутационное соотношение между которыми было установлено выше (2.39). Подставив его в (2.52), получим после извлечения квадратного корня [с9]

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{4}. \quad (2.53)$$

В классической механике координата x и соответствующая проекция импульса называются канонически сопряженными величинами. Операторы, соответствующие канонически сопряженным величинам не коммутируют между собой. Таким величинами, помимо x и p_x , являются азимутальный угол φ и проекция углового момента на ось z , т.е. L_z , а также время t и энергия частицы E . Это означает, что для данного состояния квантовой системы эти величины не могут одновременно иметь определенные значения, следовательно измерение принципиально не может дать, например, определенные координату и импульс частицы. Из (2.52) следует, что чем точнее измеряется одна из величин, тем менее определенным становится значение другой, и наоборот.

Принцип дополнительности Бора. Согласно Н. Бору, каждая физическая величина вместе со своей канонически сопряженной образует пару дополнительных величин. В любом состоянии определенное значение может иметь только одна из них, либо же они обе не имеют определенных значений. В связи с этим Бор сформулировал принцип дополнительности, согласно которому описание состояния системы в квантовой механике распадается на два взаимно исключающих класса, которые являются дополнительными друг к другу в том смысле, что их совокупность могла бы дать в классическом понимании полное описание системы.

Глава 3

Решение уравнения Шредингера для простых систем

3.1 Стационарные состояния квантовых систем.

Рассмотрим решения уравнения Шредингера для случая, когда потенциальная энергия квантовой системы не зависит явно от времени. Выпишем полное (или временное) уравнение Шредингера (2.22) [shred121]

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(r, t), \quad (3.1)$$

где \hat{H} - оператор энергии квантовой системы (гамильтониан), $\hbar = h/2\pi$ - постоянная Планка, ψ - волновая функция системы, которая является функцией времени t и пространственных координат, совокупность которых мы обозначили через r .

Полная энергия системы H , которую называют функцией Гамильтона, есть сумма кинетической и потенциальной энергий. Для одной частицы функция Гамильтона $H = \frac{p^2}{2m} + U(r, t)$. Если в этом выражении перейти к операторам соответствующих величин (т.е. произвести процедуру квантования), то мы получим оператор Гамильтона или гамильтониан, представляющий собой сумму операторов кинетической и потенциальной энергий. Для одной частицы массы m , движущейся в поле потенциальных сил $U(r, t)$ этот оператор имеет вид [H1]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r, t), \quad (3.2)$$

где Δ - оператор Лапласа¹. Таким образом уравнение Шредингера является линейным дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных.

Важным классом квантовых систем являются системы, для которых гамильтониан \hat{H} явно не зависит от времени. Это, как видно из выражения для гамильтониана (3.2), означает, что потенциальная энергия системы $U(r)$ явно не зависит от времени. В этом случае мы можем воспользоваться известным методом Фурье для решения дифференциальных уравнений - методом разделения переменных. Согласно этому методу, волновую функцию $\psi(r, t)$ представим в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от времени, а другая - только от координат

$$\psi(r, t) = \chi(t)\varphi(r).$$

Подставив этот вид функции ψ в уравнение (3.1) и учтя, что оператор дифференцирования по времени $\partial/\partial t$ действует только на функцию $\chi(t)$, а оператор \hat{H} - только на функцию φ , и, затем, разделив обе части уравнения на функцию ψ , мы получим следующее равенство

$$i\hbar \frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial t} = \frac{1}{\varphi} \hat{H} \varphi.$$

Левая часть этого равенства зависит только от времени, а правая - только от пространственных координат. Следовательно, это равенство возможно только при условии, что левая и правая части равны одной и той же константе. Обозначим эту константу через E . Тогда для левой части равенства получим уравнение

$$i\hbar \frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial t} = E.$$

Его решения находятся без труда [1chi1]

$$\chi(t) = A \exp \left(-i \frac{E}{\hbar} t \right), \quad (3.3)$$

где A - нормировочный коэффициент.

Решения для функции φ находятся из уравнения [statShr]

$$\hat{H}\varphi(r) = E\varphi(r), \quad (3.4)$$

¹Напомним, что оператор Лапласа в декартовой системе координат имеет следующий вид

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

которое называется стационарным уравнением Шредингера и является уравнением на собственные значения и собственные функции оператора \hat{H} . Если мы решим это уравнение, то найдем собственные функции $\varphi(r)$ оператора \hat{H} . Конкретный вид этих функций зависит от вида потенциала $U(r)$. Полная волновая функция **стационарного** состояния квантовой системы выражается, следовательно, следующим образом [polpsi]

$$\psi(r, t) = A\varphi(r) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right). \quad (3.5)$$

Как видно, полная волновая функция (3.5) **стационарного** состояния квантовой системы **зависит от времени**. Эта зависимость определяется так называемым фазовым множителем $\exp(-iEt/\hbar)$, который, используя формулу Эйлера, можно представить в виде

$$\exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) = \cos\left(\frac{E}{\hbar}t\right) - i \sin\left(\frac{E}{\hbar}t\right),$$

т.е. зависит от времени по гармоническому закону, причем значение E соответствует энергии данного стационарного состояния системы. Однако, при вычислении квадрата модуля волновой функции, фазовый множитель $\exp(-i\frac{E}{\hbar}t)$ выпадает из рассмотрения. Действительно,

$$|\psi(r, t)|^2 = \psi^*(r, t)\psi(r, t) = A^2\varphi^2.$$

Как мы неоднократно отмечали, именно квадрат модуля волновой функции имеет физический смысл - является плотностью распределения вероятности обнаружения системы в заданном состоянии. Следовательно, фазовый множитель не влияет на эту плотность вероятности. Отсюда можно сделать вывод, что стационарная волновая функция определена с точностью до произвольного фазового множителя. Это эквивалентно тому, что потенциальная энергия системы определена с точностью до аддитивной постоянной.

Обобщая вышеприведенные рассуждения, можно сделать следующие выводы

1. Зависимость волновой функции $\psi(\xi, t)$ от времени в стационарном состоянии однозначно определяется значением энергии. Разложение функции ψ по системе собственных функций гамильтониана в стационарном состоянии имеет вид

$$\psi(\xi, t) = \sum_n a_n \psi_n(\xi) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

в случае дискретного спектра, и

$$\psi(\xi, t) = \int a_E \psi_E(\xi) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} dE$$

в случае непрерывного спектра. Заметим, что коэффициенты разложения a_n и a_E от времени не зависят.

2. В стационарных состояниях плотность вероятности (2.26) и плотность тока вероятности (2.27) не зависят от времени.

3. В стационарных состояниях среднее значение любой физической величины, оператор которой явно от времени не зависит, является постоянной величиной

$$\langle F \rangle = \int \psi^*(\xi, t) \hat{F} \psi(\xi, t) d\xi = \text{const.}$$

Сами физические величины могут иметь определенные значения в стационарных состояниях только в тех случаях, когда их оператор коммутирует с гамильтонианом.

3.2 Туннельный эффект.

3.2.1 Квазиклассическое приближение. Формула Гамова.

Как мы видели (см. (2.23)), квантово - механическое описание переходит в классическое при условии $\hbar \rightarrow 0$. Это эквивалентно тому, что дебройлевская длина волны стремится к нулю. Действительно, дебройлевская длина волны $\lambda = h/p \rightarrow 0$ при $h \rightarrow 0$. Длина волны будет также стремиться к нулю при условии $p = mv \rightarrow \infty$. При этом условии можно воспользоваться квазиклассическим приближением.

Рассмотрим два случая: (1) частица находится в потенциальной яме (рис. 3.1А); (2) частица налетает на потенциальный барьер (рис. 3.1Б). Волновую функцию частицы обозначим $\psi(x)$. Пусть частица обладает потенциальной энергией $U(x)$, а ее полную энергию обозначим E . Тогда, согласно классической механике, $E = p^2/2m + U(x)$. Отсюда выразим импульс частицы [имр]

$$p(x) = \pm \sqrt{2m[E - U(x)]}. \quad (3.6)$$

Из (3.6) видно, что если $E < U(x)$, то величина импульса $p(x)$ становится мнимой величиной. Таким образом, области пространства, где выполняется неравенство $E < U(x)$, с классической точки зрения являются недоступными для частицы.

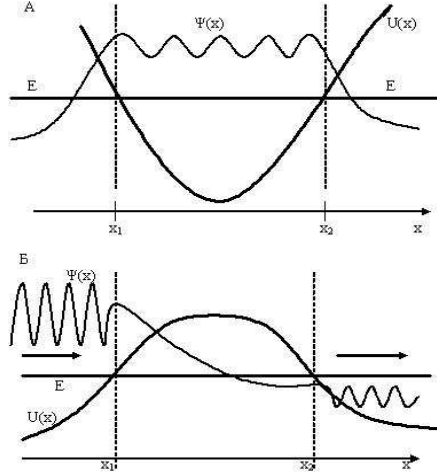


Рис. 3.1: Схематическое изображение волновой функции $\Psi(x)$ частицы, находящейся в потенциальной яме $U(x)$ (А) и частицы, налетающей на потенциальный барьер $U(x)$ (Б). Координаты x_1 и x_2 называются точками поворота и соответствуют условию $U(x_1) = U(x_2) = E$, где E - полная энергия частицы. При приближении к этим точкам импульс частицы $p \rightarrow 0$, длина дебройлевской волны $\lambda \rightarrow \infty$. В областях $x < x_1$ и $x > x_2$, где $E < U(x)$, волновая функция $\Psi(x)$ затухает.

Если дебройлевская длина волны частицы мала по сравнению с характерными размерами классически доступной области пространства и если $U(x)$ является достаточно плавной функцией координат, то движение этой частицы в классически доступной области можно описать квазиклассически. Критерий плавности изменения потенциальной энергии $U(x)$ частицы мы установим ниже. Отметим, что в тех точках пространства, где выполняется условие $E \approx U(x)$, согласно (3.6), импульс частицы близок к нулю, а дебройлевская длина волны стремится к бесконечности $\lambda \rightarrow \infty$. Вблизи этих точек, которые называются точками поворота, квазиклассическое приближение не применимо.

Идея метода квазиклассического приближения состоит в следующем. Рассмотрим стационарное одномерное уравнение Шредингера для частицы, движущейся в потенциале $U(x)$ [Shred1]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (3.7)$$

Представим искомое решение для волновой функции в виде [insert]

$$\psi = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right\}. \quad (3.8)$$

Заметим, что $\int p(x)dx = S$ (см. (2.19)). Подставим (3.8) в уравнение (3.7), тогда получим следующее уравнение [class]

$$\frac{p^2}{2m} + U(x) - \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial p}{\partial x} = E. \quad (3.9)$$

Отсюда видно, что если

$$\left| \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial p}{\partial x} \right| \ll \frac{p^2}{2m},$$

то этим членом можно пренебречь и мы получим чисто классическое уравнение для определения импульса частицы. Следовательно, условие, при котором уравнение (3.7) будет приближенно удовлетворяться и переходить в классическое уравнение движения при подстановке (3.8), представляется в виде [usl0]

$$p^2 \gg \hbar \left| \frac{dp}{dx} \right|. \quad (3.10)$$

Выражая импульс частицы через дебройлевскую длину волны, $p(x) = h/\lambda(x)$, представим это условие в виде [usl1]

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1. \quad (3.11)$$

Таким образом, мы получили количественный критерий для оценки справедливости квазиклассического приближения (3.11) - дебройлевская длина волны частицы должна мало меняться на расстояниях порядка длины самой волны. Если обозначить через l характерные размеры классически доступной области, то приближенно $\frac{d\lambda}{dx} \sim \frac{\lambda}{l}$, и неравенство (3.11) переходит в неравенство $\lambda \ll l$.

Если вернуться к выражению (3.10) и воспользоваться (3.6), то условие применимости квазиклассического описания можно представить в виде

$$\left| \frac{m\hbar}{p^3} \left(-\frac{dU}{dx} \right) \right| \ll 1.$$

Отсюда видно, что классическое рассмотрение квантовомеханических систем оправдывается при движении частиц с большими импульсами в потенциальном поле с малыми градиентами. Например, движение электрона в электронно-лучевой трубке или в вакуумном диоде. Кроме этого ясно видно, что при $p \rightarrow 0$ условие квазиклассичности может нарушаться даже при малых градиентах потенциала. Например, если в вакуумный диод ввести третий электрод - сетку (получится триод), на которую подать тормозящий потенциал, то подлетая к сетке, электрон будет уменьшать свою скорость. Пока скорость будет достаточно большой

мы можем описать движение электрона классически, сопоставив этому движению классическую траекторию. Однако, когда электрон подлетая к сетке, растратит свою кинетическую энергию на преодоление тормозящего потенциала, и его классическая скорость приблизится к нулю, уже невозможно будет описать движение электрона классически. Действительно, дебройлевская длина волны электрона в этом случае будет стремиться к бесконечности и существенно превзойдет линейные размеры триода, что эквивалентно делокализации электрона в пространстве. Следовательно, в этом случае невозможно будет указать его положение внутри триода.

Формула Гамова. Пусть условие (3.11) выполнено, тогда, согласно (3.9), импульс частицы определяется выражением (3.6). Подставим (3.6) в (3.8), тогда мы получим волновую функцию частицы $\psi(x)$. Квадрат модуля волновой функции, как известно, есть плотность вероятности обнаружения частицы в заданной области пространства. Если частица находится в классически доступных областях, т.е. там, где импульс $p^2 > 0$, то волновая функция частицы $\psi(x)$ имеет осцилляторный характер, что видно из (3.8) (см. рис. 3.1), а квадрат ее модуля $|\psi(x)|^2$ есть величина постоянная, не зависящая от координаты. Это означает, что частицу с равной вероятностью можно обнаружить в любой точке классически доступной области.

Существенно иная ситуация будет в классически недоступных областях пространства, т.е. там, где $p^2(x) < 0$. В этом случае можно явно выделить мнимую единицу $p(x) = \pm i|p(x)|$ и тогда, очевидно, волновая функция примет вид затухающей экспоненты

$$\psi(x) = A \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\}, \quad (3.12)$$

а квадрат ее модуля примет, соответственно, вид

$$|\psi(x)|^2 = A^2 \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\}. \quad (3.13)$$

где A - нормировочный множитель (амплитуда волны).

Выражение (3.13) является основой для понимания туннельного эффекта. Если классически недоступная область имеет конечную протяженность, скажем от x_1 до x_2 (рис.3.1Б), то вероятность обнаружить частицу в точке x_2 , когда она наталкивается на потенциальный барьер в точке x_1 , вообще говоря, не равна нулю. Отличная от нуля вероятность нахождения частицы в классически недоступной области, там, где

$E < U(x)$, означает возможность проникновения частицы в эту область. Этот эффект имеет сугубо квантовый (вероятностный) характер и не может быть понят с точки зрения классической механики.

Если частица оказалась в точке x_2 , т.е. прошла сквозь потенциальный барьер шириной $l = |x_2 - x_1|$, то она вновь оказалась в классически доступной области. Амплитуда волновой функции A_t после прохождения барьера, согласно (3.12), будет выражаться следующим образом

$$A_t = A \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\}. \quad (3.14)$$

Отношение квадратов амплитуд прошедшей и падающей волн де Бройля $D = A_t^2/A^2$ определяет вероятность прохождения частицы сквозь потенциальный барьер. Этот эффект получил название туннельного эффекта. Используя (3.14), для вычисления коэффициента D , называющегося коэффициентом прозрачности барьера, получим формулу Гамова

$$D = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\}. \quad (3.15)$$

Эта формула широко используется как в физике и химии, так и в биофизике. Однако следует помнить, что эта формула является феноменологической. Это обусловлено тем, что для реальных многочастичных систем точное вычисление профиля поверхности потенциальной энергии в заданном направлении $U(x)$ является практически невыполнимой задачей. Поэтому потенциальную функцию $U(x)$ обычно выбирают из тех или иных соображений, причем этот выбор стараются сделать так, чтобы интеграл в (3.15) можно было вычислить аналитически.

Из условия (3.11) следует, что квазиклассическое описание справедливо при $\lambda = h/p \ll l$, где l - характерные размеры системы. Если постоянную Планка формально положить равной нулю $\hbar \rightarrow 0$, то тогда никаких ограничений на импульс частицы или на размеры системы уже накладывать не надо. При этом, однако, вероятность проникновения в классически недоступную область обращается в нуль, что следует из (3.15), и описание системы становится чисто классическим. В силу этого квазиклассическое приближение называют иногда теорией возмущения по параметру \hbar .

Парадокс туннельного эффекта. Если частица находится в классически недоступной области, где $U(x) > E = \text{const}$, то ее кинетическая

энергия $T = p^2/2m$ формально становится отрицательной величиной, т.е. $T = E - U(x) < 0$. Этот вывод называют парадоксом туннельного эффекта. На самом деле парадокса никакого нет. Дело в том, что полную энергию частицы можно рассматривать как определенную величину только на основе классической механики. Действительно, формула $E = p^2/2m + U(x)$ предполагает, что мы одновременно точно знаем величину как кинетической энергии T , так и потенциальной $U(x)$. Это означает, что мы приписываем одновременно определенное значение координате частицы x и ее импульсу p , что противоречит основным положениям квантовой механики (принцип неопределенности Гейзенберга).

Можно попытаться обнаружить частицу внутри барьера, т.е. в области пространства, где $E < U(x)$. Однако, если измеряется положение частицы x_0 , то, согласно принципу неопределенности, возникает дополнительная дисперсия в импульсе частицы $(\Delta p)^2$, поэтому уже нельзя утверждать, что энергия частицы остается равной E . Из формулы (3.15) следует, что частица заметным образом проникает внутрь барьера на величину порядка $L \approx \left(\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}\right)^{-1}$, где U_m - максимальная высота барьера. Чтобы обнаружить частицу внутри барьера необходимо фиксировать ее координату с точностью $\Delta x < L$. Однако в этом случае дисперсия импульса $(\Delta p)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2} > \frac{\hbar^2}{4L^2}$. Подставляя сюда L^2 , получим

$$\frac{(\Delta p)^2}{2m} > U_m - E,$$

т.е. изменение кинетической энергии, вносимое неопределенностью в импульсе частицы при ее локализации в пространственной области $\Delta x \sim L$, оказывается больше той энергии, которой ей не достает до высоты барьера U_m .

Существует оптическая аналогия туннельного эффекта, связанная с явлением полного внутреннего отражения. Рассмотрим две одинаковые среды, например, плоскопараллельные стеклянные пластинки, разделенные тонким воздушным зазором, на который из первой среды падает световая волна под углом, большим угла полного внутреннего отражения. Опыт, проведенный еще Ньютоном, показывает, что во второй среде обнаруживается световая волна. Ньютон рассматривал этот опыт как экспериментальное доказательство проникновения света в оптически менее плотную среду при полном внутреннем отражении.

3.2.2 Расчет прозрачности потенциальных барьеров различной формы: прямоугольной, треугольной, параболической.

Оценим с помощью формулы Гамова прозрачность барьеров различной формы: прямоугольного, треугольного и параболического барьеров (рис.3.2А-В).

Прямоугольный барьер. Рассмотрим сначала наиболее простой случай прямоугольного барьера (рис.3.2А). Потенциальная энергия задается следующим образом

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < x_1, \\ U_m, & x_1 \leq x \leq x_2, \\ 0, & x > x_2, \end{cases} \quad (3.16)$$

где U_m - высота барьера, отсчитанная от значения энергии частицы E , которое для удобства мы принимаем за ноль (т.е. за начало отсчета энергий). Ширину барьера на уровне энергии частицы обозначим $d = |x_2 - x_1|$ (в данном случае она одинакова по всей высоте барьера). Интеграл в показателе экспоненты формулы (3.15) вычисляется элементарно и для коэффициента прозрачности прямоугольного барьера D_1 получаем

$$D_1 = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mU_m} d \right\}. \quad (3.17)$$

Треугольный барьер. Рассмотрим теперь треугольный барьер (рис.3.2Б). Потенциал описывается следующим образом

$$U(x) = \begin{cases} 0 & x < x_1, \\ \frac{U_m}{d_1}(x - x_1), & x_1 \leq x \leq x_m, \\ -\frac{U_m}{d_2}(x - x_2), & x_m \leq x \leq x_2, \\ 0, & x > x_2, \end{cases} \quad (3.18)$$

где x_m - координата максимума потенциала, т.е. $U(x_m) = U_m$, $d_1 = |x_m - x_1|$, $d_2 = |x_2 - x_m|$ - частичные протяженности потенциала на уровне энергии частицы E , которую, как и в предыдущем случае, мы приняли за ноль. Интеграл в показателе экспоненты (3.15) и здесь вычисляется без труда и мы получаем

$$D_2 = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mU_m} \frac{2}{3}d \right\}, \quad (3.19)$$

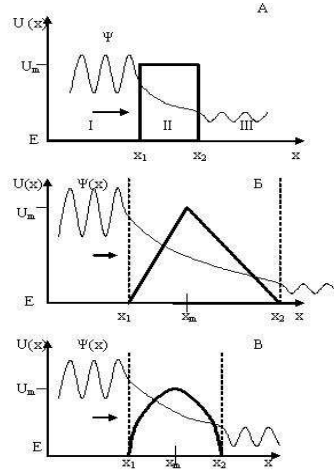


Рис. 3.2: Представлены три варианта модельных потенциальных барьеров: прямоугольного (А), Треугольного (Б), параболического (В). Отсчет энергии ведется от значения полной энергии E частицы, налетающей на барьер. Схематически изображена волновая функция частиц $\Psi(x)$. Стрелка указывает направление движения частицы. Максимальная высота барьеров обозначена U_m . Координаты x_1 и x_2 - точки поворота, x_m - координата вершины потенциала $U(x)$.

где $d = d_1 + d_2 = |x_2 - x_1|$ - полная ширина барьер на уровне энергии частицы. Из выражения (3.19) следует, что прозрачность треугольного барьера при фиксированных длинах основания и высоты, не зависит от формы треугольника.

Сравним D_1 и D_2 при условии одинаковой ширины и высоты барьеров. Получим

$$D_2 = D_1^{\frac{2}{3}} > D_1 \quad (3.20)$$

Понятно почему $D_2 > D_1$. Действительно, коэффициент прозрачности, по определению (3.15), не превосходит единицу (т.к. определяя вероятность туннелирования) и возводится в степень с показателем также меньшим единицы.

Параболический барьер. Рассмотрим параболическую форму потенциального барьера (рис.3.2В). Как и в предыдущих случаях, отсчитывая энергию от значения энергии частицы E , потенциал представим в виде

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < x_1, \\ -U_m \left(\frac{4}{d^2}(x - x_m)^2 - 1 \right), & x_1 \leq x \leq x_2, \\ 0, & x > x_2, \end{cases} \quad (3.21)$$

где x_m - координата вершины параболы, т.е. $U(x_m) = U_m$, как и в предыдущих случаях $d = |x_2 - x_1|$ - ширина барьера на уровне энергии частицы

Е, которую мы положили равной нулю. Вычисление интеграла не представляет затруднений и в результате получаем

$$D_3 = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mU_m} \frac{\pi d}{4} \right\}. \quad (3.22)$$

Сравнение. Сравнивая коэффициенты прозрачности во всех трех случаях при условии равной ширины d и высоты U_m барьеров, мы видим, что они связаны неравенствами

$$D_2 > D_3 > D_1.$$

Насколько существенны различия этих коэффициентов, обусловленные формой барьеров? Для того, чтобы лучше это понять рассмотрим конкретный пример, но прежде немного модифицируем формулу (3.15). Вероятность просачивания сквозь барьер можно связать с характерным временем τ , по прошествии которого частица обязательно протуннелирует. Коэффициент $D(E)$ есть вероятность проникновения сквозь барьер при однократной попытке. Пусть N -я попытка увенчалась успехом, тогда можно написать условие $ND(E) = 1$. Если эти N попыток были совершены за время τ , то можно написать $\tau \frac{N}{\tau} D(E) = 1$. Отношение $\nu = N/\tau$ можно принять за частоту совершения попыток проникновения сквозь барьер, тогда

$$\tau = (\nu D(E))^{-1} = \nu^{-1} \exp \left\{ \frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\}. \quad (3.23)$$

Положим высоту барьеров равной $U_m \approx 1$ эВ, а их ширину $d \approx 0,7$ Å. Такие параметры характерны для барьера двухъямного потенциала водородной связи. Пусть туннелирующей частицей будет протон. В качестве частоты совершения попыток протона преодолеть барьер можно принять частоту его колебаний $\nu = 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Тогда, используя (3.23), (3.17), (3.19), и (3.22), для характерных времен переноса протона получим $\tau_1 \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, $\tau_2 \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, $\tau_3 \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ с}$. Из этих оценок видно, что форма потенциального барьера драматическим образом влияет на временные характеристики процесса - времена перехода различаются на порядки величины. Характерные времена молекулярных процессов являются важным фактором, определяющим функционирование биологических молекулярных систем. Этот фактор необходимо учитывать при анализе молекулярных процессов.

3.3 Прямоугольные потенциалы

Прямоугольные потенциалы, да и вообще, резко меняющиеся потенциалы, например, треугольной формы, являются идеализацией и в природе не реализуются. Это легко понять, т.к. в точке излома потенциала производная либо не существует либо стремится к бесконечности, что соответствует бесконечно большой силе. Вместе с тем, такие потенциалы представляют подчас удобные модельные системы, позволяющие "почувствовать" особенности квантовых систем (см. рис.3.3). Такие потенциалы аналогичны гетерогенным средам с резкими границами раздела. Поэтому необходимо установить граничные условия для волновой функции, "распространяющейся" в такой среде.

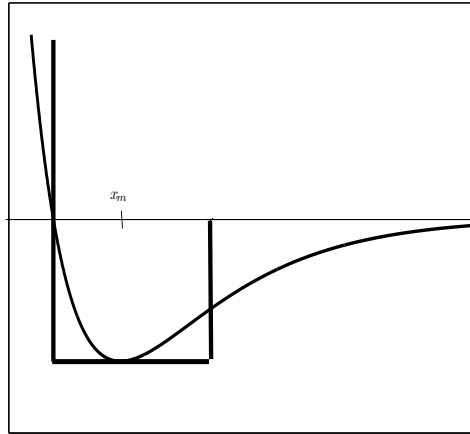


Рис. 3.3: Схематическая идеализация потенциала Морзе прямоугольным потенциалом..

Легко установить, что на поверхностях разрыва волновая функция должна быть непрерывной, а также должна быть непрерывной ее первая производная по нормали к поверхности разрыва потенциала. Действительно, это следует из уравнения Шредингера. Как мы уже говорили сама волновая функция является ограниченной величиной, иначе ее нельзя было бы интерпретировать как вероятностную величину. В силу того, что энергия частицы и величина потенциала сами являются конечными величинами, то из уравнения Шредингера вытекает ограниченность второй производной волновой функции, т.е.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} < M.$$

Согласно теоремам математического анализа, отсюда вытекает конечность первой производной ψ , а следовательно и ее непрерывность, т.к. в противном случае первая производная обращалась бы в бесконечность в точке разрыва. Совершенно аналогично из ограниченности и непрерывности первой производной волновой функции вытекает и непрерывность самой функции ψ на границе раздела.

Определение прозрачности прямоугольного барьера из решения уравнения Шредингера. Процесс прохождения через потенциальный барьер можно описать несколько иначе, хотя, конечно, результат от этого не изменится. Такое рассмотрение приведено во всех учебниках по квантовой механике и основано на непосредственном решении уравнения Шредингера для потенциала заданной формы. Рассмотрим самый простой случай прямоугольного барьера (рис.3.2А). Пространство разделено на три области I ($x < x_1$), II ($x_1 < x < x_2$), III ($x > x_2$). Потенциал задается формулой (3.16). Энергия частицы массой m равна E . В I и III областях уравнение Шредингера имеет одинаковый вид

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + k^2 \right\} \psi(x) = 0. \quad (3.24)$$

где $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$. Формально это уравнение является уравнением для классического гармонического осциллятора. Следовательно, в областях I и III это уравнение имеет следующие решения

$$\begin{aligned} \psi_I &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \\ \psi_{III} &= A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

В области II уравнение Шредингера имеет несколько иной вид (плюс меняется на минус и k меняется на λ)

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \lambda^2 \right\} \psi(x) = 0. \quad (3.26)$$

где $\lambda = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}$, а его решения также хорошо известны

$$\psi_{II} = A_2 e^{\lambda x} + B_2 e^{-\lambda x}. \quad (3.27)$$

На границах областей должны выполняться условия непрерывности самих волновых функций и их первых производных, т.е.

$$\begin{cases} \psi_I(x_1) = \psi_{II}(x_1), \quad \psi_{II}(x_2) = \psi_{III}(x_2), \\ \psi'_I(x_1) = \psi'_{II}(x_1), \quad \psi'_{II}(x_2) = \psi'_{III}(x_2) \end{cases} \quad (3.28)$$

Кроме этого учтем условие на бесконечности: в области III нет отраженной волны, т.е. $B_3 = 0$. Используя граничные условия (3.28), найдем, интересующее нас, отношение амплитуд волн, прошедшей сквозь барьер и падающей на него $D = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2$

$$D = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{16k^2\lambda^2}{(k^2 + \lambda^2)^2 + 4k^2\lambda^2} e^{-2\lambda d}. \quad (3.29)$$

Легко видеть, что выражения для проницаемости барьера, а также (3.17) (3.19) и (3.22), полученные при помощи формулы Гамова (3.15), с точностью до коэффициента совпадают с формулой (3.29).

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме. Зададим потенциал, в котором движется частица, следующим образом

$$U(x) = \begin{cases} U_m, & x \leq x_1 \\ 0, & x_1 \leq x \leq x_2 \\ U_m, & x \geq x_2 \end{cases} \quad (3.30)$$

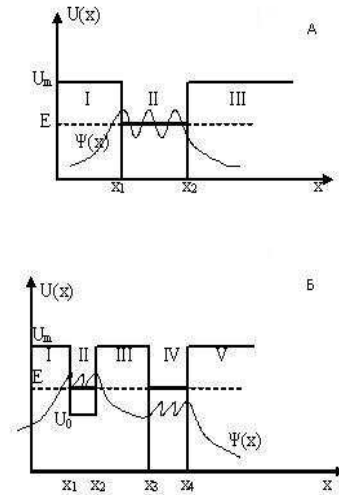


Рис. 3.4: Схематическое изображение прямоугольной потенциальной ямы (А) и двухъямного потенциала (В). Энергия частицы, локализованной в потенциальной яме, равна E . Вне ямы потенциальная функция $\Psi(x)$ затухает. В двухъямном потенциале переход частицы из одной ямы в другую возможен только при наличии состояний с одинаковой энергией.

Этот потенциал является как бы дополнительным к потенциалу (3.16) (рис.3.3А). Аналогично предыдущему разобьем пространство на три области: I ($x < x_1$), II ($x_1 < x < x_2$), III ($x > x_2$). Теперь в областях I и III

уравнение Шредингера будет иметь вид (3.26), где $\lambda = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_m - E)}$, точно такое же как и в случае барьера, E - энергия частицы в яме. В области II, уравнение Шредингера, наоборот, имеет вид (3.24), с таким же значением $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$. Соответственно решения этих уравнений для областей I и III будут иметь вид аналогичный (3.27), а для области II - вид аналогичный (3.25), только с другими коэффициентами

$$\begin{aligned}\psi_I &= A_1 e^{\lambda x} + B_1 e^{-\lambda x} \\ \psi_{II} &= A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx} \\ \psi_{III} &= A_3 e^{\lambda x} + B_3 e^{-\lambda x}\end{aligned}\tag{3.31}$$

На границах областей должны выполняться условия (3.28). Дополним эти условия требованием конечности волновой функции на бесконечности, т.е. положим $B_1 = 0$ при $x \rightarrow -\infty$ и $A_3 = 0$ при $x \rightarrow \infty$. Кроме этого, полная волновая функция частицы должна удовлетворять условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1.\tag{3.32}$$

Из этих условий можно определить все коэффициенты в (3.31) и энергию частицы. Проведя несложные, но громоздкие выкладки, получим уравнение для определения энергии частицы в яме

$$tg(kL) = \frac{2\lambda k}{k^2 - \lambda^2},\tag{3.33}$$

из которого нетрудно получит

$$kL = \pi n - 2arctg(k/\lambda),\tag{3.34}$$

где $L = |x_2 - x_1|$ - ширина ямы. Это трансцендентное уравнение можно решить численно или графически. Энергии легко находятся в случае потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками. В этом случае, когда $U_m \rightarrow \infty$, отношение $k/\lambda = 0$ и из (3.34) получаем дискретный энергетический спектр частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2}.\tag{3.35}$$

Если же потенциальная яма имеет конечную глубину U_m , то для энергетических уровней вблизи дна ямы можно получить приближенное выражение

$$E'_n \approx E_n \left(1 - \frac{4\hbar}{\sqrt{2mU_m}L} \right).\tag{3.36}$$

Кроме этого, заметим, что для потенциальной прямоугольной ямы конечной глубины количество энергетических уровней частицы в этой яме является конечным числом, максимальное из которых можно определить из условия $E = U_m$

$$n_{max} = \frac{\sqrt{2mU_m}}{\pi\hbar}L + 1. \quad (3.37)$$

Модель двухъямного потенциала. Рассмотрим модельную систему, на примере которой обсудим некоторые проблемы теоретического описания процесса переноса заряда. Пусть задан потенциал, состоящий из двух прямоугольных энергетических ям различной глубины и ширины (рис.3.3Б), который представляется следующим образом

$$U(x) = \begin{cases} U_m, & x < x_1, & I, \\ U_0, & x_1 \leq x \leq x_2, & II, \\ U_m, & x_2 \leq x \leq x_3, & III, \\ 0, & x_3 \leq x \leq x_4, & IV, \\ U_m, & x > x_4, & V. \end{cases} \quad (3.38)$$

Здесь принято, что $U_0 < U_m$. Римскими цифрами обозначены области, на которые мы разбили пространство. Обозначим $L_1 = |x_2 - x_1|$, $L_2 = |x_4 - x_3|$ - ширину первой (левой) и второй (правой) ямы, соответственно.

Обратим внимание на важное обстоятельство, энергия частицы при ее локализации в той или иной потенциальной яме должна быть одной и той же. Как мы видели выше, энергетический спектр частицы в яме является дискретным. Следовательно, переход частицы из одной ямы в другую возможен только при выполнении условия $E_{n_1} = E_{n_2} = E$, где n_1 и n_2 номера энергетических уровней в первой и второй ямах, соответственно. Если бы ямы были одинаковыми, то эти номера совпадали бы. Однако, в общем случае различных ям может случиться так, что не найдется ни одной пары подходящих номеров уровней в этих ямах. В этом случае переход частицы из одной ямы в другую станет невозможным и она останется локализованной в одной из ям. Переход станет возможным только при действии какого-либо внешнего фактора, компенсирующего разность энергий уровней в различных ямах.

Используя выражения (3.35) и (3.36), для низколежащих уровней можно найти условие их приближенного совпадения в обеих ямах. Если мы приравняем выражения (3.36) для первой и второй ямы, то получим уравнение для определения номеров совпадающих уровней. Отметим, что для бесконечно глубоких ям разной ширины условие совпадения

уровней в разных ямах имеет вид

$$\frac{n_1}{L_1} = \frac{n_2}{L_2}. \quad (3.39)$$

Вернемся к потенциалу (3.38). Энергия частицы $E = E_{n_1} = E_{n_2} > U_0$, где n_1 и n_2 - номера энергетических уровней в левой и правой ямах, соответственно. Уравнение Шредингера в областях I, III и V имеет вид (3.26), а в областях II и IV - вид (3.24). Для областей I, III и V коэффициенты λ одинаковые и равны

$$\lambda = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}.$$

Для областей II и IV коэффициенты k различаются: для области II

$$k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_0)},$$

а для области IV

$$k_4 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}.$$

В областях I, III и V волновые функции представляются в виде (3.27), а в областях II и IV - в виде (3.25), со своими коэффициентами A_j и B_j , где j нумерует область. Учтя условия на границах, которые аналогичны (3.28), а также условия на бесконечности, можно определить волновую функцию системы. Мы не будем приводить здесь этих довольно громоздких вычислений, приведем только выражение для коэффициента прозрачности D , который определяется следующим образом

$$D = \frac{A_4^2 + B_4^2}{A_2^2 + B_2^2}.$$

В результате вычислений получим коэффициент прохождения барьера между двумя ямами в модельном прямоугольном двухъямном потенциале

$$D = \frac{1 - U_0/E}{1 - U_0/U_m} \exp\{-2\lambda d\}, \quad (3.40)$$

где $d = |x_3 - x_2|$ - ширина барьера (рис.3.1.2д)

Подчеркнем еще раз, что переход частицы из одной ямы в другую возможен только при условии сохранения энергии $E_{n_1} = E_{n_2}$. Если таких номеров нет, то необходимо внешнее влияние, чтобы скомпенсировать разность энергий при переходе между этими энергетическими уровнями. Роль такого внешнего фактора выполняет, как правило, окружающая среда, с которой взаимодействует частица.

3.3.1 Прямоугольная ступенька

Для того, чтобы провести некоторую аналогию между оптическими и квантовыми явлениями, рассмотрим потенциал в виде ступеньки высотой U_m (рис. 3.4). На эту ступеньку слева налетает поток электронов. энергия E , которых больше энергии ступеньки, т.е. $E > U$. С классической точки зрения электроны, испытав некоторое тормозящее действие потенциальной ступеньки, тем не менее преодолеют этот барьер и будут двигаться в первоначальном направлении с уменьшенной скоростью. Ни один электрон, с классической точки зрения, не повернет обратно, т.е. не испытает отражения от такого барьера.

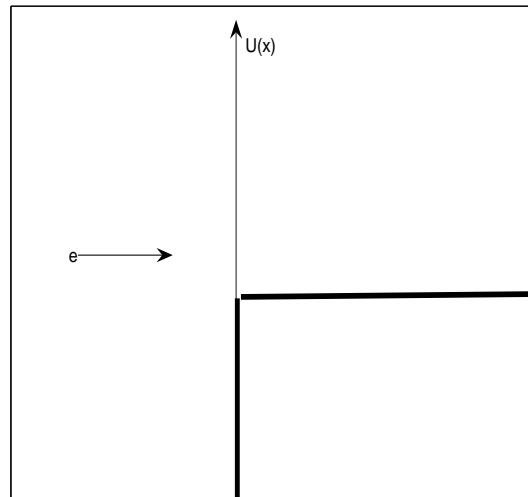


Рис. 3.5: Потенциал в виде прямоугольной ступеньки. На эту потенциальную ступеньку налетают слева электроны..

Оптическая аналогия такой потенциальной ступеньки - это скачкообразное изменение показателя преломления на границе двух сред, например, свет, распространяясь в воздушной среде, падает на стеклянную пластинку. Из оптики известно, что часть света пройдет сквозь пластинку, испытав преломление, а часть отразится.

Пусть ψ_1 волновая функция падающих электронов

$$\psi_1 = A_1 e^{i \frac{p_1}{\hbar} x},$$

где $p_1 = \sqrt{2mE}$ - импульс налетающих электронов, A_1 - амплитуда падающей волны. Согласно общей схеме решения такой задачи будем иметь

прошедшую волну ψ_2

$$\psi_2 = A_2 e^{i \frac{p_2}{\hbar} x},$$

где $p_2 = \sqrt{2m(E - U_m)}$ и отраженную волну ψ_3

$$\psi_3 = A_3 e^{-i \frac{p_1}{\hbar} x}.$$

Таким образом, в первой области слева от ступеньки волновая функция ψ_I будет суммой двух волн

$$\psi_I = A_1 e^{i \frac{p_1}{\hbar} x} + A_3 e^{-i \frac{p_1}{\hbar} x}.$$

Во второй области, справа от ступеньки, есть только прошедшая волна, т.е.

$$\psi_{II} = \psi_2.$$

Из граничных условий определим соотношения между коэффициентами

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{2p_1}{p_1 + p_2} A_1, \\ A_3 &= \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2} A_1. \end{aligned}$$

Вычислим плотности тока вероятности в первой области, соответствующие падающему и отраженному потоку электронов. Согласно (2.27), получим

$$\begin{aligned} j_1 &= \frac{p_1}{m} |A_1|^2, \\ j_3 &= \frac{p_1}{m} |A_3|^2. \end{aligned}$$

Коэффициент отражения R , по определению, равен

$$R = \frac{j_3}{j_1} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \frac{(p_1 - p_2)^2}{(p_1 + p_2)^2}.$$

Аналогично найдем коэффициент прохождения

$$T = \frac{j_2}{j_1} = \frac{|A_2|^2 p_2}{|A_1|^2 p_1} = \frac{4p_1 p_2}{(p_1 + p_2)^2}.$$

Легко видеть, что

$$R + T = 1.$$

Далее, найдем плотность тока в первой области, используя функцию ψ_I ,

$$j_I = \frac{p_1}{m} (|A_1|^2 - |A_3|^2) = \frac{4p_1^2 p_2}{m(p_1 + p_2)^2} |A_1|^2.$$

Это выражение совпадает с выражением плотности тока для второй области, которую мы вычислили выше $j_2 = j_{II}$. Таким образом, получаем, что выполняется равенство

$$j_I = j_{II},$$

которое свидетельствует о сохранении вероятности. Если $p_2 \rightarrow p_1$, то $R \rightarrow 0$, тем не менее отражение всегда будет иметь место сколь бы малым ни был скачок потенциала U_m . Если $p_2 \rightarrow 0$, то $R \rightarrow 1$.

Отражение от резких скачков потенциала является чисто квантовым эффектом. Это есть проявление волновых свойств материального мира. Если потенциал меняется плавно, то отражения практически не происходит. В этом случае возможно квазиклассическое описание. Если же потенциал заметным образом меняется на расстояниях сравнимых с длиной дебройлевской волны частицы, то волновые свойства проявляются в дифракционной картине.

3.4 Гармонический осциллятор.

Рассмотрим одномерный гармонический осциллятор, который в классическом варианте представляет собой грузик массы m на пружинке жесткостью k . Из школьного курса физики известно, что потенциальная энергия деформированной пружины равна $U = \frac{1}{2}kx^2$, где $x = l - l_0$ - деформация пружины, т.е. разность между деформированной длиной пружины l и ее длиной l_0 в отсутствие деформации (равновесной длиной). Собственная частота такого осциллятора $\omega = \sqrt{k/m}$. Используя это определение потенциальную энергию осциллятора можно представить в виде $U = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$.

Запишем стационарное уравнение Шредингера 3.4

$$H\psi(x) = E\psi(x), \quad (3.41)$$

где гамильтониан имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (3.42)$$

Введем безразмерные переменные

$$\xi = \frac{x}{x_0}, x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (3.43)$$

Формально введенный здесь параметр x_0 , как мы увидим ниже, имеет смысл амплитуды так называемых нулевых колебаний квантового осциллятора. В безразмерных переменных уравнение Шредингера (3.41)

принимает вид

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \xi^2 + \varepsilon \right\} \psi(\xi) = 0. \quad (3.44)$$

Решение уравнения квантового гармонического осциллятора.

Решение уравнения (3.44) начнем с исследования асимптотического поведения волновой функции $\psi(\xi)$ при $\xi \rightarrow \infty$. Пусть ξ настолько велико, что величиной ε можно пренебречь. Тогда из уравнения (3.44) получим более простое

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \xi^2 \right\} \psi(\xi) = 0. \quad (3.45)$$

Из этого уравнения следует, что асимптотическое поведение волновой функции $\psi(\xi)$ при $\xi \rightarrow \infty$ имеет вид

$$\psi(\xi \rightarrow \infty) \rightarrow \exp \left\{ -\frac{\xi^2}{2} \right\}. \quad (3.46)$$

где знак минус в показателе экспоненты выбран из условия ограниченности волновой функции на бесконечности. Из этого выражения следует, что волновая функция гармонического осциллятора достаточно сильно затухает при большом отклонении от положения равновесия.

Для нахождения полной волновой функции гармонического осциллятора представим эту функцию $\psi(\xi)$ в виде

$$\psi(\xi) = v(\xi) e^{-\xi^2/2}. \quad (3.47)$$

Подставим (3.47) в уравнение (3.44) и после преобразования получим уравнение для функции $v(\xi)$

$$v'' - 2\xi v' + (\varepsilon - 1)v = 0. \quad (3.48)$$

Будем искать решение $v(\xi)$ этого уравнения в виде степенного ряда

$$v(\xi) = \sum_{k=0} b_k \xi^k. \quad (3.49)$$

Подставив (3.49) в (3.48), и сгруппировав члены с одинаковыми показателями степени ξ^k , получим рекуррентное соотношение для коэффициентов ряда

$$b_{k+2} = b_k \frac{2k + 1 - \varepsilon}{(k + 1)(k + 2)}. \quad (3.50)$$

Чтобы функция (3.47) была конечной, т.е. имела физический смысл, необходимо, чтобы функции v представляли собой полиномы конечного порядка относительно ξ . Для выполнения этого условия необходимо чтобы ряд (3.49) обрывался на каком нибудь члене $k = n$. Это возможно сделать, потребовав выполнения равенства

$$2n + 1 - \varepsilon = 0. \quad (3.51)$$

Из этого равенства и (3.43) получим значения энергии осциллятора, при которых волновые функции являются конечными

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (3.52)$$

Выражение (3.52) определяет энергетический спектр гармонического осциллятора, причем, как легко видеть, этот спектр является эквидистантным, т.е. разность энергий между любыми двумя соседними энергетическими уровнями равно $\hbar\omega$. Основным состоянием гармонического осциллятора, т.е. состоянием с минимальной энергией, является состояние при $n=0$. Из (3.52) следует, что энергия основного состояния гармонического осциллятора $E_0 = \hbar\omega/2 \neq 0$. В противоположность этому, для классического гармонического осциллятора основное состояние характеризуется нулевым значением полной энергии. Отличие от нуля энергии основного состояния квантового гармонического осциллятора является чисто квантовым эффектом, который не имеет классического аналога. В основном состоянии квантовый гармонический осциллятор совершает так называемое нулевые колебания с амплитудой x_0 (см. (3.43)).

Мы не будем далее подробно останавливаться на решении уравнения (3.48), его можно найти во многих руководствах по квантовой механике или математической физике. Представим здесь окончательный результат. Функции $v(\xi)$ представляют собой полиномы Эрмита

$$v(\xi) \equiv H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} \left(e^{-\xi^2} \right). \quad (3.53)$$

Ортонормированные (см. (??)) функции гармонического осциллятора имеют вид

$$\psi_n(\xi) = A_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \quad (3.54)$$

где $A_n = (\sqrt{\pi} 2^n n!)^{-1/2}$ - нормировочные коэффициенты. Заметим, что если от безразмерных координат ξ перейти обратно к обычным координатам x , то нормировочный множитель надо писать в виде $A_n = (\sqrt{\pi} 2^n n! x_0)^{-1/2}$.

Приведем явный вид нескольких первых волновых функций ψ_n гармонического осциллятора и соответствующие значения энергий E_n

$$n=0, \quad E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega, \quad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}}}e^{-\xi^2/2}$$

$$n=1, \quad E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega, \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}2}}2\xi e^{-\xi^2/2}$$

$$n=2, \quad E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega, \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}2^3}}(4\xi^2 - 2)e^{-\xi^2/2}$$

$$n=3, \quad E_3 = \frac{7}{2}\hbar\omega, \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}3 \cdot 2^4}}(8\xi^3 - 12\xi)e^{-\xi^2/2}$$

Энергия так называемых нулевых ($n = 0$) колебаний осциллятора $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \neq 0$. Это чисто квантовый эффект, т.к. классический осциллятор в этом состоянии не совершает колебания и его энергия равна при этом нулю. Если формально записать равенство

$$\frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2,$$

то отсюда легко получить для амплитуды нулевых колебаний следующее выражение

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (3.55)$$

Это выражение совпадает с параметром обезразмеривания переменных, введенном выше. Подчеркнем, что приведенный вывод является чисто иллюстративным. Строгий вывод этого соотношения основан на доказательстве, что нулевые колебания квантового осциллятора есть следствие принципа неопределенностей Гейзенберга.

Представление чисел заполнения. Математический формализм теории гармонического осциллятора позволяет представить полученные результаты в несколько ином виде, который оказывается весьма удобным при рассмотрении различных процессов с участием колебаний частиц в многочастичных системах, например, при рассмотрении электрон - колебательных взаимодействий в молекулярных.

Чтобы получить новое представление для описания гармонического осциллятора сделаем ряд математических преобразований. Сначала получим рекуррентные соотношения для полиномов Эрмита. Для первой

производной по ξ полиномов Эрмита $H_n(\xi)$ (3.53) можно получить два соотношения (в качестве полезного упражнения рекомендуем читателю получить их)

$$\begin{cases} H'_n = 2nH_{n-1}, \\ H'_n = 2\xi H_n - H_{n+1}, \end{cases} \quad (3.56)$$

приравнивая которые, получим

$$\xi H_n = nH_{n-1} + \frac{1}{2}H_{n+1}. \quad (3.57)$$

Домножив это равенство на $A_n e^{-\xi^2/2}$ и учтя явный вид нормировочных коэффициентов, получим

$$\xi \psi_n = \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}. \quad (3.58)$$

Продифференцируем волновую функцию (3.54) по ξ , используя представление (3.56), получим два выражения

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi_n}{\partial \xi} = -\xi \psi_n + 2\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}, \\ \frac{\partial \psi_n}{\partial \xi} = \xi \psi_n - \sqrt{2} \sqrt{n+1} \psi_{n+1}. \end{cases} \quad (3.59)$$

Эти выражения можно также представить в несколько ином виде

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1}, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1}. \end{cases} \quad (3.60)$$

Далее, введем оператор

$$\widehat{p}_\xi = -i \frac{\partial}{\partial \xi}. \quad (3.61)$$

Тогда выражения (3.60) примут вид

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi + i\widehat{p}_\xi) \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1}, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi - i\widehat{p}_\xi) \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1} \end{cases} \quad (3.62)$$

Теперь введем такие операторы

$$\begin{cases} \widehat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi + i\widehat{p}_\xi) \\ \widehat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi - i\widehat{p}_\xi) \end{cases} \quad (3.63)$$

Выразим отсюда операторы координаты (смещения) и импульса через операторы \hat{a} и \hat{a}^+

$$\begin{aligned}\hat{\xi} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^+) \\ \hat{\frac{\partial}{\partial \xi}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} - \hat{a}^+)\end{aligned}\quad (3.64)$$

Эти соотношения являются весьма важными, т.к. выражают операторы координаты (смещения) осциллятора и его импульса через операторы \hat{a} и \hat{a}^+ . Чтобы лучше оценить важность и удобство такого представления, проанализируем сначала действие операторов \hat{a} и \hat{a}^+ на волновые функции гармонического осциллятора. Используя (3.63), уравнения (3.62) представим в виде

$$\begin{cases} \hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1}, \\ \hat{a}^+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}. \end{cases}\quad (3.65)$$

Из этих уравнений видно, что действие оператора \hat{a} на ψ_n состоит в переводе функции ψ_n в функцию ψ_{n-1} , умноженную на \sqrt{n} , а действие оператора \hat{a}^+ заключается в переводе функции ψ_n в функцию ψ_{n+1} , умноженную на $\sqrt{n+1}$. Например, $\hat{a}\psi_1 = \psi_0$ или $\hat{a}^+\psi_1 = \sqrt{2}\psi_2$. В первом случае энергия начальная системы $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$ понизилась, приняв значение $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, т.е. энергия, равная колебательному кванту $\hbar\omega$ исчезла из осциллятора. Во втором случае, наоборот, энергия осциллятора увеличилась на энергию колебательного кванта, приняв значение $E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega$. Таким образом, в первом случае у нас исчез колебательный квант из нашего осциллятора, а во втором случае, наоборот, возник там. Вопрос о том, куда исчезает и откуда берется энергия осциллятора мы обсудим ниже при рассмотрении электрон - колебательных взаимодействий.

Операторы \hat{a} и \hat{a}^+ соответствуют так называемому *представлению чисел заполнения*, которое удобно использовать для систем, состоящих из большого числа частиц. Из соотношений (3.65) видно, что указание квантового числа n полностью характеризует состояние осциллятора. Если условиться называть одноквантовое возбуждение осциллятора $n = 1$, однофононным возбуждением; $n = 2$ - двухфононным возбуждением и т.д., то тогда число n определяет число фононов в соответствующем состоянии осциллятора. Каждый фонон имеет энергию $\hbar\omega$. Состояние ψ_n соответствует наличию n фононов с общей энергией $n\hbar\omega$. Функцию ψ_n можно рассматривать как функцию независимого переменного n - числа фононов в данном состоянии. Действие операторов \hat{a} и \hat{a}^+ на эту функцию определяется равенствами (3.65). Эти операторы, как легко видеть, действуют на числа заполнения n , уменьшая или увеличивая это число на единицу. Поэтому оператор \hat{a} называется оператором уничтожения фононов, а оператор \hat{a}^+ - оператором рождения фононов.

Допустим, что на осциллятор действует некоторая сила, вызывающая отклонение этого осциллятора из положения равновесия. Этому смещению можно сопоставить оператор вида (3.64) с точностью до коэффициента. Тогда действие внешней силы можно трактовать в терминах изменения состояния осциллятора. Действительно, как мы видели выше, он будет либо возбуждаться, либо, наоборот, переходить в более низкое состояние. Мы рассмотрим применение этих операторов при изучении электрон - колебательных взаимодействий в следующей главе.

Пользуясь вышеприведенными соотношениями легко выразить гамильтониан гармонического осциллятора через операторы \hat{a} и \hat{a}^+ . Действительно, вычислив коммутатор $[\hat{a}, \hat{a}^+]$, получим

$$\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = 1. \quad (3.66)$$

Используя это выражение, а также (3.63), представим гамильтониан гармонического осциллятора

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{\xi}^2 + \hat{p}_{\xi}^2)$$

в виде

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (3.67)$$

Отсюда видно, что действие оператора $\hat{n} = \hat{a}^+\hat{a}$ на функцию ψ_n сводится к умножению этой функции на число n . Оператор \hat{n} называется оператором числа фононов (или колебательных квантов). Собственные значения гамильтониан (3.67)

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

равны числу фононов в данном состоянии и определяют энергию системы.

3.5 Движение частицы в центрально-симметричном поле

Центрально-симметричным потенциальным полем называется поле, потенциал которого зависит только от расстояния до некоторой точки пространства, которая является центром поля, т.е. $U = U(r)$. Представим уравнение Шредингера в виде [u0]

$$\nabla^2\psi + k^2(r)\psi = 0, \quad (3.68)$$

где $k^2(r) = \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(r))$, а поле $U(r)$ является центральным. Для систем с центральной симметрией наиболее удобной является сферическая система координат (r, θ, ϕ) . Оператор Лапласа в этой координатной системе имеет вид

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \equiv \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \nabla_\Omega^2.$$

Здесь, согласно (2.43), угловая часть оператора Лапласа ∇_Ω^2 практически является квадратом оператора углового момента частицы (момента импульса).

Будем решать уравнение (3.68) методом Фурье, т.е. методом разделения переменных. Представим функцию ψ в виде произведения

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi.)$$

Подставив это выражение в уравнение (3.68) и умножая обе его части на $\frac{r^2}{R(r)Y(\theta, \phi)}$, получим [u01]

$$\frac{r^2 \nabla_r^2 R(r)}{R(r)} + r^2 k^2 = - \frac{\nabla_\Omega^2 Y(\theta, \phi)}{Y(\theta, \phi)} = \lambda, \quad (3.69)$$

где λ - постоянная разделения. Отсюда получаются два уравнения [u02]

$$\nabla_r^2 R + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2} \right) R = 0 \quad (3.70)$$

и [u03]

$$\nabla_\Omega^2 Y + \lambda Y = 0 \quad (3.71)$$

Уравнение (3.71) для функции $Y(\theta, \phi)$ не содержит координаты r и не зависит от конкретного вида потенциальной энергии $U(r)$, следовательно, его решения справедливы для любого центрального поля.

3.5.1 Теория углового момента

Выше мы уже определили собственные функции и собственные значения оператора проекции углового момента на заданное направление, т.е. оператора \widehat{L}_z (2.51). Рассмотрим теперь более подробно задачу на собственные значения для квадрата оператора углового момента [u1]

$$\widehat{L^2} Y(\theta, \phi) = L^2 Y(\theta, \phi) \quad \text{или} \quad -\hbar^2 \nabla_\Omega^2 Y = L^2 Y, \quad (3.72)$$

где посредством L^2 обозначены собственные значения оператора $\widehat{L^2}$. Удобнее решать математически эквивалентное уравнение [u2]

$$\nabla_{\Omega}^2 Y = -\lambda Y, \quad (3.73)$$

где $\lambda = L^2/\hbar^2$. С математической точки зрения уравнение [u3]

$$\nabla_{\Omega}^2 Y + \lambda Y = 0 \quad (3.74)$$

является линейным дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных. Будем искать его решения методом разделения переменных (методом Фурье). Для этого представим искомую функцию $Y(\theta, \phi)$ в виде произведения двух функций $T(\theta)$ и $\Phi(\phi)$, каждая из которых является функцией только одной переменной, т.е. [u4]

$$Y(\theta, \phi) = T(\theta)\Phi(\phi). \quad (3.75)$$

Подставим функцию (3.75) в уравнение (3.74) и, воспользовавшись явным видом угловой части оператора Лапласа, после несложных преобразований получим два уравнения [u5]

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) T &= 0, \\ \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi &= 0, \end{aligned} \quad (3.76)$$

где m^2 - постоянная разделения.

Решение второго уравнения (3.76) легко находятся. Его можно представить в нескольких эквивалентных формах [u6]

$$\Phi(\phi) = C_1 e^{im\phi} + C_2 e^{-im\phi} = A_1 \cos m\phi + A_2 \sin m\phi = B \cos(m\phi + \phi_0), \quad (3.77)$$

где коэффициенты C_j , A_j , B , начальная фаза ϕ_0 и константа нормировки определяются из граничных условий и условия нормировки. Граничное условие, накладываемое на функцию $\Phi(\phi)$, является условием периодичности этой функции с периодом 2π , т.е. должно выполняться соотношение

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi).$$

Из этого условия вытекает, например, что должно выполняться равенство

$$e^{im\phi} = e^{-im\phi} = 1,$$

откуда непосредственно следует, что $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, т.е. m должно быть целым числом.

Обратимся теперь к первому уравнению (3.76) относительно функции $T(\theta)$, причем, как известно, θ меняется в пределах $0 \leq \theta \leq \pi$. Введем новую переменную $x = \cos \theta$, при этом $-1 \leq x \leq 1$, а также введем обозначение $T(\theta) \rightarrow y(x)$. Тогда уравнение относительно искомой функции $y(x)$ примет вид [u7]

$$[(1-x^2)y']' + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) y = 0. \quad (3.78)$$

Функция $T(\theta)$, а следовательно и функция $y(x)$, являются ограниченными во всей области определения. В противном случае они не соответствовали бы физической реальности, т.е. $|y(x)| \leq M = \text{const}$. Из уравнения (3.78) следует, что точки $x = \pm 1$ являются особыми, т.к. при этом знаменатель обращается в нуль. Чтобы исключить расхожимость интеграла в этих точках, будем искать решение в виде [u8]

$$y = (1-x^2)^{\frac{s}{2}} u(x), \quad (3.79)$$

где s - параметр, требующий определения, а функцию $u(x)$ необходимо будет определить из дальнейшего решения уравнения. Подставим этот вид функции $y(x)$ в уравнение (3.78) и, после очевидных преобразований, получим [u9]

$$(1-x^2)u''(x) - 2x(s+1)u'(x) + \left[\lambda - s^2 - s + \frac{s^2 - m^2}{1-x^2} \right] u = 0. \quad (3.80)$$

Для того, чтобы исключить особенность, необходимо положить

$$s = \pm |m|.$$

Решения, отвечающие различным знакам параметра $\pm s$, могут отличаться друг от друга только на постоянный множитель, т.е.

$$y(|m|) = Ay(-|m|).$$

В силу этого ограничимся случаем $s = m \geq 0$. Уравнение (3.80) принимает вид [u10]

$$(1-x^2)u'' - 2x(m+1)u' + [\lambda - m(m-1)]u = 0. \quad (3.81)$$

Решение для функции $u(x)$ будем искать в виде степенного ряда [u11]

$$u(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k. \quad (3.82)$$

Подставив (3.82) в уравнение (3.81), выполнив дифференцирование и сгруппировав члены с одинаковыми степенями x , получим, что [u12]

$$\sum_{k=0} [a_{k+2}(k+1)(k+2) - a_k\{k(k-1) + 2k(m+1) - [\lambda - m(m+1)]\}] x^k = 0. \quad (3.83)$$

В силу того, что $u(x)$ (3.82) предполагается решением уравнения (3.81), то равенство (3.83) должно удовлетворяться тождественно. Следовательно, исключая тривиальное решение, мы должны положить все коэффициенты ряда (3.83) тождественно равными нулю. Из этого условия вытекает рекуррентное соотношение между коэффициентами ряда (3.82) [u13]

$$a_{k+2} = -\frac{\lambda - (k+m)(k+m+1)}{(k+1)(k+2)} a_k. \quad (3.84)$$

Отсюда сразу следует, что в зависимости от четности индексов выделяются либо четное либо нечетное решения для $u(x)$, а, следовательно, и для $y(x)$, которые образуют два линейно независимых решения уравнения (3.81). В силу ограниченности искомой функции, ряд (3.82) должен представлять конечные полиномы, т.е. должен обрываться на каком-нибудь члене. Тогда, в силу (3.84), все последующие члены ряда будут равны нулю. Предположим ряд обрывается на члене с индексом q , т.е. $a_q \neq 0$, а последующий $a_{q+2} = 0$. Следовательно, из рекуррентного соотношения (3.84) получим условие обрыва ряда [u14]

$$\lambda = (q+m)(q+m+1). \quad (3.85)$$

В силу того, что $m = 0, 1, 2, \dots$, то можно ввести новое обозначение

$$l = q + m,$$

причем $l = 0, 1, 2, \dots$, но при этом весьма существенно, что

$$l \geq m.$$

Таким образом, для собственных значений получаем выражение [u15]

$$\lambda = l(l+1). \quad (3.86)$$

или [u16]

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \text{ соответственно, } L = \hbar\sqrt{l(l+1)}. \quad (3.87)$$

Квантовое число l получило название орбитального квантового числа, т.к. оно определяет собственные значения квадрата оператора момента

импульса или углового момента. Квантовое число m , определяющее собственные значения оператора проекции углового момента на выделенное направление, получило название магнитного квантового числа. Это обусловлено тем, что выделенное направление (ось "z") часто создает вектор магнитной индукции.

Для конечных полиномов, получающихся из ряда (3.82) и являющихся с точки зрения математической физики решениями граничной задачи Штурма - Лиувилля на сфере², Лежандр предложил формулу, которая определяет все такие полиномы и которые называются полиномами Лежандра или присоединенными полиномами Лежандра в зависимости от того, $m = 0$ или $m \neq 0$, соответственно [u17]

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l. \quad (3.88)$$

Вычислив норму полиномов Лежандра, для нашей искомой функции (3.79) получим выражение

$$Y_{lm}(x) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(x).$$

Объединив решения для $\Phi(\phi)$ и $T(\theta)$ запишем окончательный ответ для искомой функции $Y(\theta, \phi)$ (3.75) [u18]

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \equiv Y_l^m(\theta, \phi) = a_m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (3.89)$$

Здесь учтена нормировка для функции Φ (см. (2.51)), аргумент x замене обратно на $\cos \theta$, а коэффициент a_m определяется следующим образом

$$\begin{aligned} a_m &= 1 \text{ при } m \geq 0, \\ a_m &= (-1)^m \text{ при } m < 0. \end{aligned}$$

3.5.2 Квантовый ротатор

Ротатор - это частица, свободно движущаяся по сфере заданного радиуса $r = a = \text{const}$, Причем предполагается, что потенциальная энергия частицы $U(\vec{r}) = U(a) = \text{const}$ является величиной постоянной на поверхности сферы. Не нарушая общности, мы можем положить эту константу равной нулю. Такой потенциал представляет собой частный случай центрально-симметричного поля. В силу этого, решение уравнения

²Эта задача была уже решена в 18 веке

Шредингера (3.68) представится в виде

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi),$$

где функции Y_{lm} определены выражением (3.89). Воспользуемся уравнением (3.70) для определения радиальной части решения уравнения Шредингера. Выписывая в явном виде параметр k^2 , получим [v1]

$$\nabla_r^2 R(r) + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0. \quad (3.90)$$

В силу того, что $r = a = \text{const}$, то $R(r) = R(a) = \text{const}$ и, следовательно, $\nabla_r^2 R(a) = 0$. Отсюда мы сразу получаем энергетический спектр ротатора [v2]

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2ma^2} \quad \text{или} \quad E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}, \quad (3.91)$$

где $I = ma^2$ - момент инерции частицы. Физической моделью ротатора может служить вращающаяся жесткая двухатомная молекула.

В силу того, что волновые функции ротатора $Y_{lm}(\theta, \phi)$ зависят не только от орбитального квантового числа l , но и от магнитного квантового числа m (напомним, $-l \leq m \leq l$), а энергетические уровни определяются только квантовым числом l , то эти энергетические уровни являются $(2l+1)$ - кратно вырожденными.

Существует следующая классификация состояний ротатора или, в более общем случае, углового момента:

$$\begin{aligned} l = 0 & \quad s - \text{состояние} \\ l = 1 & \quad p - \text{состояние} \\ l = 2 & \quad d - \text{состояние} \\ l = 3 & \quad f - \text{состояние} \\ l = 4 & \quad g - \text{состояние} \end{aligned}$$

Основным состоянием для ротатора является s-состояние, при этом $l = m = 0$. Энергия этого состояния равна $U(a) = \text{const} = 0$, а нормированная волновая функция $Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, которая представляет собой сферу (рис.3.6). В атоме водорода эта функция определяет угловую часть 1s-орбитали (см. ниже).

Состояние с $l = 1$ (p-состояние) характеризуется энергией $E_1 = \frac{\hbar^2}{I}$ и является трехкратно вырожденным по магнитному квантовому числу $m = 0, \pm 1$. При $m = \pm 1$ эти функции комплексны. Согласно формуле

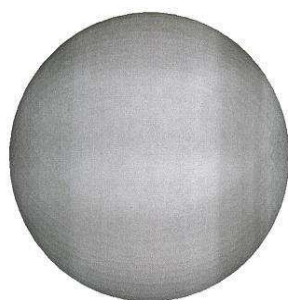


Рис. 3.6: s-орбиталь

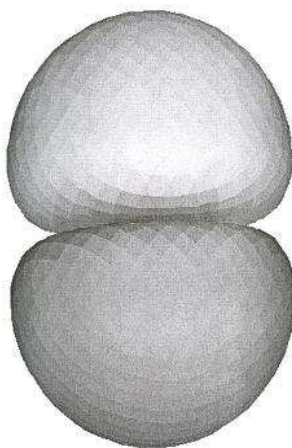


Рис. 3.7: p-орбиталь

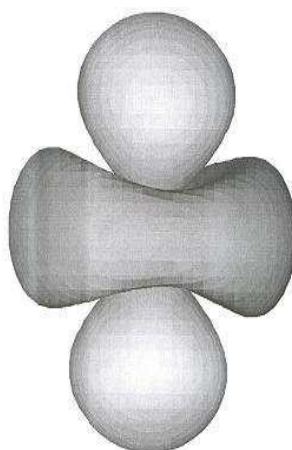


Рис. 3.8: d_{z^2} -орбиталь

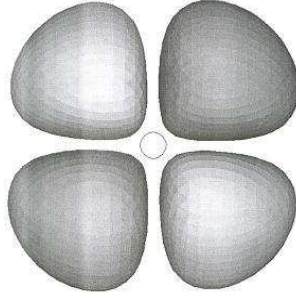


Рис. 3.9: d_{xy} -орбиталь

(3.89), получим [v3]

$$\begin{aligned} Y_{1,0} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \\ Y_{1,1} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}, \\ Y_{1,-1} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} \end{aligned} \quad (3.92)$$

Поскольку состояние с $l = 1$ является трехкратно вырожденным, то в качестве волновых функций p -состояния можно взять три любые линейные комбинации функций (3.92). Удобно выбрать такие комбинации этих функций, чтобы они были действительными. Так, например, комбинация

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,1} - Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi,$$

а другая комбинация

$$-\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{1,1} + Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi.$$

Тогда, используя связь между декартовыми и сферическими координатами, можно ввести следующие три p -состояния [v4]

$$\begin{aligned} p_x &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi, \\ p_y &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi, \\ p_z &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta. \end{aligned} \quad (3.93)$$

Эти три функции и выбирают для описания p -состояния ротатора. В атоме водорода эти функции определяют угловую часть $2p$ -орбитали (см.

ниже). Каждая из функций (3.93) представляет собой "гантель" вытянутую вдоль соответствующей декартовой оси. Пример одной из них представлен на рис. 3.7.

Аналогично можно выбрать действительные комбинации для пяти функций d -состояния ротатора [v5]

$$\begin{aligned} d_{z^2} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \\ d_{x^2-y^2} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi, \\ d_{xy} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi, \\ d_{xz} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi, \\ d_{yz} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi, \end{aligned} \quad (3.94)$$

На рис. 3.8 представлена d_{z^2} -орбиталь, она вытянута вдоль оси z . На рис. 3.9 изображена d_{xy} -орбиталь, которая проецируется на координатную плоскость (xy) . На эту же плоскость проецируется орбиталь $d_{x^2-y^2}$, однако плоскость повернута вокруг оси z на угол 45° . Аналогичный вид имеют и две оставшиеся d -орбитали, которые проецируются на соответствующие координатные плоскости (xz) и (yz) .

3.5.3 Атом водорода.

Атом водорода представляет собой систему из двух частиц - положительно заряженного ядра и отрицательно заряженного электрона. Электрон движется в поле ядра, которое является центрально-симметричным электростатическим полем точечного заряда (кулоновским полем). Если начало координат совместить с ядром, то потенциал этого поля запишется следующим образом

$$U(r) = -\frac{e^2}{r},$$

где r - расстояние от ядра, e - элементарный заряд. По своей постановке эта задача аналогично задаче о движении планет вокруг центральной звезды, поэтому носит также название кеплеровой задачи. Задачу двух тел, как известно, удобно решать в системе координат, связанной с центром масс. В этом случае массы точек заменяются так называемой приведенной массой

$$\mu = \frac{mM}{m+M}.$$

В силу того, что масса электрона в 1836 раз меньше массы протона, то приведенная масса практически не отличается от массы электрона и в

первом приближении этим различием можно вполне пренебречь. Однако стоит заметить, что прецизионные спектральные измерения показали, что в точных расчетах это различие необходимо учитывать. В принципе заряд ядра может быть любым в пределах таблицы Менделеева. Любой атом можно ионизировать до состояния, когда от его электронной оболочки останется всего один электрон. Такой атом называется водородоподобным и заряд его ядра равен Ze , где Z порядковый номер элемента в периодической таблице. Для общности мы рассмотрим водородоподобный атом, тогда потенциал будет иметь вид [v6]

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (3.95)$$

В силу того, что для центрально-симметричного поля решение для угловой части гамильтониана имеют одинаковые решения, то нам для решения уравнения Шредингера (3.68) с потенциалом (3.95) осталось решить уравнение (3.70), где $\lambda = l(l+1)$. Преобразуем уравнение (3.70) к следующему виду [v7]

$$\nabla_r^2 R(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} \right) R(r) = 0. \quad (3.96)$$

Для решения этого уравнения удобно от функции $R(r)$ перейти к функции

$$F(r) = r R(r).$$

Действительно, в этом случае операция $\nabla_r^2 R(r) = \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r}$ представится в виде

$$\nabla_r^2 R = \frac{1}{r} \frac{d^2 F}{dr^2},$$

что проверяется непосредственным дифференцированием.

Кроме этого введем безразмерные переменные, соответственно, координаты и энергию [v8]

$$\rho = \frac{r}{a_0}, \quad \epsilon = \frac{E}{E_0}, \quad (3.97)$$

где

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

называется боровским радиусом (см. раздел Квантование боровских орбит), а

$$E_0 = \frac{e^2}{a_0} = \frac{me^4}{\hbar^2}$$

представляет собой удвоенную энергию ионизации атома водорода и в атомной системе единиц называется 1 Хартри. Учитывая, что $dr^2 = a_0^2 d\rho^2$, для радиальной части уравнения Шредингера для атома водорода получим уравнение [v9]

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} + \left(2\epsilon + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) F = 0. \quad (3.98)$$

Связанные состояния электрона возможно только при условии, что $\epsilon < 0$. В связи с этим удобно ввести положительную величину α , которая связана с ϵ следующим образом

$$\alpha^2 = -2\epsilon.$$

Окончательно уравнение для радиальной части волновой функции принимает вид [v10]

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \alpha^2 + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) F = 0. \quad (3.99)$$

Рассмотрим сначала асимптотические решения этого уравнения при $\rho \rightarrow 0$ и $\rho \rightarrow \infty$. При $\rho \rightarrow \infty$, пренебрегая двумя последними слагаемыми, т.к. они при этом стремятся к нулю, из (3.99) получим следующее уравнение [v11]

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \alpha^2 \right) F = 0. \quad (3.100)$$

Общее решение этого уравнения хорошо известно [v12]

$$F(\rho) = A e^{\alpha\rho} + B e^{-\alpha\rho}. \quad (3.101)$$

Из физических соображений надо положить коэффициент $B = 0$, т.к. в противном случае волновая функция будет стремиться к бесконечности при $\rho \rightarrow \infty$, что противоречит наблюдениям.

При $\rho \rightarrow 0$ в уравнение (3.99) можно пренебречь α^2 , т.к. другие члены будут стремиться к бесконечности при этом условии. Мы получим уравнение [v13]

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) F = 0. \quad (3.102)$$

Его решения можно попробовать искать в виде степенной функции

$$F \sim \rho^q.$$

Подставив это вид функции F в уравнение (3.102), получим

$$q(q-1)\rho^{q-2} + 2Z\rho^{q-1} - l(l+1)\rho^{q-2} = 0.$$

В связи с тем, что при $\rho \rightarrow 0$ степени связаны неравенством $\rho^{q-2} \gg \rho^{q-1}$, то из этого уравнения получим

$$q(q-1) = l(l+1).$$

Решая это квадратное уравнение относительно q , получим

$$q = \begin{cases} -l \\ l+1 \end{cases}$$

Чтобы функция $F(\rho) \rightarrow 0$ при $\rho \rightarrow 0$, необходимо выбрать

$$q = l+1.$$

Таким образом, асимптотическое поведение функции $F(\rho)$ при $\rho \rightarrow 0$ определяется следующим образом

$$F(\rho \rightarrow 0) \sim \rho^{l+1}.$$

Общее решение уравнения (3.99) теперь можно искать в виде степенного ряда [v14]

$$F(\rho) = A e^{-\alpha\rho} \rho^{l+1} \sum_{\nu=0} \beta_{\nu} \rho^{\nu}, \quad (3.103)$$

где A - нормировочная постоянная. Подставив этот вид функции в уравнение (3.99) и проведя группировку членов при одинаковых степенях ρ , получим рекуррентные соотношения между коэффициентами степенного ряда [v15]

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2[\alpha(l+\nu+1) - Z]}{(\nu+l+2)(\nu+l+1) - l(l+1)} \beta_{\nu}. \quad (3.104)$$

Для того, чтобы функция $f(\rho)$ была ограниченной и на бесконечности стремилась к нулю, необходима чтобы она выражалась через конечные полиномы. Это означает, что необходимо чтобы ряд обрывался на каком-нибудь члене, например на члене с номером $\nu = n_r$. Для этого надо положить [v16]

$$\alpha(l+n_r+1) - Z = 0, . \quad (3.105)$$

тогда все последующие члены ряда обратятся в нуль. Из этого условия выразим величину α

$$\alpha = \frac{Z}{n_r + l + 1}.$$

Вспоминая, что $\alpha^2 = -2\epsilon$, получим

$$\epsilon = -\frac{Z^2}{2(n_r + l + 1)^2} \quad \text{или} \quad \epsilon = -\frac{Z^2}{2n^2},$$

где введено обозначение

$$n = n_r + l + 1,$$

причем, число n называется главным квантовым числом, а квантовое число n_r называется радиальным квантовым числом. Главное квантовое число на единицу больше суммы радиального n_r и орбитального l квантовых чисел, которые могут принимать независимо целые неотрицательные значения, т.е. $n_r = 0, 1, 2, \dots$ и $l = 0, 1, 2, \dots$. Таким образом, главное квантовое число может принимать только значения натуральных чисел, т.е. $n = 1, 2, 3, \dots$. При заданном значении главного квантового числа n мы можем составить $n - 1$ комбинаций суммы $n_r + l$, которая будет равна заданному значению главного квантового числа.

Перейдем от безразмерной энергии ϵ к размерной величине, то получим [v17]

$$E_n = -\frac{m e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}. \quad (3.106)$$

Это выражение определяет энергетический спектр водородоподобного атома. Мы видим, что величина энергии принимает дискретные значения, которые определяются значением главного квантового числа.

Далее, надо перейти обратно от функции $F(\rho)$ к функции $R(r)$. Мы не будем здесь подробно останавливаться на формальной процедуре дальнейших математических преобразований³. Отметим только, что конечные полиномы для радиальной функции $R(r)$ представляют собой в общем случае так называемые присоединенные полиномы Лагерра (см. ниже).

Объединяя решения для угловой и радиальной части уравнения Шредингера для кеплеровой задачи, представим теперь явный вид нормированных волновых функций для атома водорода (т.е., полагаем $Z = 1$) в сферических координатах $\{r, \theta, \phi\}$ [forH]

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (3.107)$$

Здесь R_{nl} - радиальная часть волновой функции, а $Y_{lm}(\theta, \phi)$ - ее угловая

³Для более подробного рассмотрения этого вопроса рекомендуем учебник А.А. Соколов, И.М. Тернов, В.Ч. Жуковский. Квантовая механика. М.: Наука, 1979. - 528 с.

часть.

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} \exp(-r/na_0) r^l L_{n+l}^{2l+1}(2r/na_0),$$

n - главное квантовое число, l - орбитальное квантовое число, $a_0 = \hbar^2/m_0e^2$ - боровский радиус, m_0 - масса и e - заряд электрона, $L_k^m(x)$ - присоединенные полиномы Лагерра

$$L_k^m(x) = \frac{d^m}{dx^m} \left[e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x}) \right].$$

Функции Y_{lm} называются сферическими функциями.

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = b_m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi},$$

коэффициенты $b_m = 1$ при $m \geq 0$ и $b_m = (-1)^m$ при $m < 0$, $P_l^m(x)$ - это присоединенные полиномы Лежандра, индекс m называется магнитным квантовым числом

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l.$$

Энергия стационарных состояний атома водорода при $Z = 1$ из (3.106) [ЕН]

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{2\hbar^2 n^2}. \quad (3.108)$$

Из этого выражения видно, что энергетический спектр атома водорода является дискретным, т.к. числа n являются натуральными числами. Ясно, что этот спектр не является эквидистантным, т.к. энергетическое расстояние между соседними уровнями уменьшается при увеличении номера уровней n . Кроме этого отметим следующий важный момент. Волновые функции атома водорода (собственные функции гамильтониана) зависят от всех трех квантовых чисел n, l и m , а энергия (собственные значения гамильтониана) определяются только главным квантовым числом n . Как отмечалось выше, состояния квантового ротатора являются $(2l+1)$ -кратно вырожденными по магнитному квантовому числу, радиальные волновые функции являются $(n-1)$ -кратно вырожденными по сумме орбитального и радиального квантовых чисел или, другими словами, $(n-1)$ -кратно вырожденными по орбитальному квантовому числу.

Следовательно, состояния атома водорода будут иметь следующую кратность вырождения γ

$$\gamma = \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = n^2.$$

Эта сумма легко вычисляется, т.к. она представляет собой сумму арифметической прогрессии.

Как мы видели выше, вырождение по магнитному квантовому числу m характерно для любого центрального поля. Это вырождение отражает равноправность всех направлений, проходящих через начало координат. Вырождение по орбитальному квантовому числу l имеет место только для чисто кулоновского взаимодействия, которое и реализуется в атоме водорода. В других центрально-симметричных полях вырождение по орбитальному квантовому числу отсутствует. Поэтому вырождение по орбитальному квантовому числу в шредингеровской теории атома водорода называют случайным. Если внешним воздействием нарушить центральную симметрию (снять вырождение), то, вообще говоря, каждый энергетический уровень может расщепиться на n^2 энергетических подуровней.

Завершая этот раздел, отметим, что функции (3.107) используют в качестве базисных для построения молекулярных орбиталей в теории молекул. Мы также воспользуемся этими функциями в дальнейшем. Представим в явном виде волновые функции основного и первого возбужденного состояний атома водорода, которые наиболее часто используются для оценочных вычислений [funH0]

$$\psi_{1,0,0} \equiv \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0). \quad (3.109)$$

[v18]

$$\begin{aligned} \psi_{2,1,x} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} (2a_0)^{-\frac{5}{2}} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \cos \phi \\ \psi_{2,1,y} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} (2a_0)^{-\frac{5}{2}} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \sin \phi \\ \psi_{2,1,z} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} (2a_0)^{-\frac{5}{2}} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta \end{aligned} \quad (3.110)$$

В функциях вместо магнитного квантового числа проставлены координатные оси, вдоль которых вытянуты эти орбитали, т.к. мы здесь использовали действительные комбинации угловых волновых функций (3.93).

Интересно отметить, что волновая функция основного состояния атома водорода (3.109) при $r = 0$ не обращается в ноль, но имеет конечное значение $\psi_0(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$ и, следовательно, плотность вероятности

$|\psi_0|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \neq 0$. Означает ли это, что существует отличная от нуля вероятность того, что электрон упадет на ядро?

Для того, чтобы ответить на этот вопрос давайте сначала вычислим радиус R области, в которой электрон будет находиться с вероятностью $p = 0.9$, т.е. вычислим интеграл

$$p = \int_0^R |\psi_{1,0,0}|^2 dv = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^R e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 0.9.$$

Вычислив интеграл, получим

$$1 - \frac{1}{2}(\xi^2 + 2\xi + 2)e^{-\xi} = 0.9,$$

где введено обозначение $\xi = 2R/a_0$. Решая это уравнение численными методами или графически, найдем, что $\xi \simeq 5.3$ и, следовательно, $R \simeq 2.65a_0 \simeq 1.38\text{\AA}$. Таким образом, с вероятностью 0.9 мы обнаружим электрон в шаровой области с радиусом равным примерно 1.38\AA , в центре которой находится протон. Эту область можно считать областью локализации электрона.

Аналогично можно вычислить вероятность того, что электрон находится на ядре, т.е. на протоне. Радиус протона равен по порядку величины 10^{-13} см, боровский радиус $a_0 \approx 0.5\text{\AA}$, следовательно, $\xi_0 \approx 4 \cdot 10^{-5}$. Тогда получим

$$p = 1 - \frac{1}{2}(\xi_0^2 + 2\xi_0 + 2)e^{-\xi_0} \approx 10^{-14}.$$

Ответ на вопрос, мала или велика эта вероятность, зависит от частоты "попыток" электрона "упасть" на ядро. Совершает ли электрон такие попытки? Мы должны помнить, что данная волновая описывает стационарное, причем основное, состояние атома водорода. Это означает, что в этом состоянии энергия системы не может измениться без внешнего воздействия. В нашем рассмотрении любое внешнее воздействие исключено. Таким образом, приближаясь к ядру, электрон будет терять потенциальную (кулоновскую) энергию, но его кинетическая энергия будет возрастать. Изменение потенциальной энергии легко оценить

$$\Delta U = e^2 \frac{r_1 - r_2}{r_1 r_2},$$

где r_1 - радиус наиболее вероятной орбитали электрона, а r_2 - радиус протона. Приняв для простоты $r_1 = 1\text{\AA}$, получим оценку $\Delta U \approx 2.3 \cdot 10^{-6}$

эрг. Пренебрегая начальной скоростью электрона, получим, что при этом его скорость увеличится примерно на $7 \cdot 10^{10}$ см/с. Легко видеть, что это не возможно, т.к. скорость света, как известно, составляет "всего" $3 \cdot 10^{10}$ см/с. Отсюда можно заключить, что в данном стационарном состоянии электрон не предпринимает попыток упасть на ядро.

На это же вопрос можно ответить иначе, используя соотношение неопределенностей для координаты и импульса. Действительно, если электрон "упал" на ядро, то мы "знаем" его положение (координату) с точностью $\sim 10^{-13}$ см. Тогда, из соотношения неопределенностей получим, что $\Delta p \geq 10^{-14}$, откуда следует, что $\Delta v \geq 10^{13}$ см/с(!), что на три порядка превышает скорость света.

Глава 4

Приближенные методы решения уравнения Шредингера

4.1 Стационарная теория возмущений.

Точное решение уравнения Шредингера, как мы уже отмечали, возможно только для некоторых простых потенциальных полей. При исследовании реальных систем приходится применять приближенные методы вычисления собственных значений и собственных функций гамильтонианов этих квантовых систем. Отметим, что в настоящее время широкое распространение получили численные методы решения задач квантовой механики и квантовой химии, которые излагаются в специальных руководствах. Здесь кратко рассмотрим схему аналитического отыскания приближенных решений для состояний квантовых систем при условии, что эти системы не сильно отличаются от идеализированной системы, для которой известно точное решение.

Невырожденный случай. Рассмотрим схему теории возмущений для стационарных задач с дискретным спектром энергии. Необходимым условием для применения формализма теории возмущений является знание решений для так называемой невозмущенной (или исходной, или идеализированной) квантовой системы. Обозначим гамильтониан невозмущенной системы \hat{H}_0 . Мы предполагаем, что решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}_0 \varphi_n = E_n^0 \varphi_n \quad (4.1)$$

для невозмущенной системы нам известны, т.е. известны собственные значения E_n^0 и собственные функции φ_n гамильтониана \hat{H}_0 .

Предположим теперь, что на нашу исходную систему оказывается какое либо воздействие. Это воздействие приведет к изменению энергии невозмущенной системы $E = E^0 + V$, где E^0 - энергия исходной системы, а V - энергия, обусловленная воздействием. Будем полагать, что $V \ll E^0$. Сопоставим величине V оператор \hat{V} и представим гамильтониан квантовой системы в виде суммы

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

где \hat{H}_0 - гамильтониан исходной системы (невозмущенной), для которой известны точные решения, \hat{V} - малая добавка к начальному гамильтониану, обусловленная оператором возмущения. Таким возмущением может быть, например, часть гамильтониана системы, которая не учитывалась в начальной задаче, или потенциальная энергия внешнего воздействия (например, электрического поля).

Задачей теории возмущений является нахождение энергии и волновых функций возмущенной (или полной) системы, выраженные через известные значения энергии E_n^0 и собственные функции φ_n гамильтониана \hat{H}_0 .

Будем полагать, что в невозмущенной системе отсутствует вырождение, т.е. каждому собственному значению E_n^0 соответствует единственная собственная функция φ_n . Введем для удобства следующее обозначение

$$\hat{V} = \lambda \hat{W}, \quad (4.2)$$

где λ - малый безразмерный параметр, \hat{W} - оператор возмущения, отличающийся от оператора \hat{V} только множителем λ . Малый параметр λ , определяемый равенством $\lambda = V/E_n^0$, играет определяющую роль в теории, позволяя применить для отыскания решений полной задачи хорошо известный метод последовательных приближений.

Возмущенное стационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W})\psi = E\psi. \quad (4.3)$$

Здесь E неизвестные пока собственные значения, а ψ - неизвестные собственные волновые функции возмущенного гамильтониана \hat{H} .

Далее, перейдем от координатного представления к энергетическому, выбрав в качестве базисных функций систему собственных функций φ_n гамильтониана \hat{H}_0 , т.е. разложим функции ψ по полной системе ортонормированных функций $\{\varphi_n\}$ (система собственных функций гамильтониана \hat{H}_0 всегда образует полную систему ортонормированных функций). Такое разложение формально аналогично разложению функции в ряд

Фурье, только теперь в качестве базисной системы используются не тригонометрические функции, а функции φ_n . Тогда имеем

$$\psi = \sum_n a_n \varphi_n. \quad (4.4)$$

Перейдем от уравнения Шредингера к эквивалентной системе алгебраических уравнений. Для этого подставим (4.4) в уравнение (4.3), затем домножим слева это уравнение на сопряженную функцию φ_m^* и проинтегрируем почленно по всему пространству с учетом ортонормированности волновых функций φ_j , в результате получим бесконечную систему алгебраических уравнений

$$(E - E_m^0)a_m = \lambda \sum_n W_{mn}a_n, \quad (4.5)$$

где

$$W_{mn} = \langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle \equiv \int \varphi_m^* W \varphi_n dq \quad (4.6)$$

матричные¹ элементы оператора возмущения. Физический смысл недиагональных ($m \neq n$) матричных элементов типа (4.6), как будет ясно из следующего раздела, посвященному рассмотрению нестационарной теории возмущений, состоит в том, что они определяют вероятность перехода системы из состояния ϕ_n в состояние ϕ_m под действием возмущения. Диагональные матричные элементы ($m = n$), согласно (??), определяют среднее значение оператора возмущения в состоянии ϕ_n и приводят только к смещению энергетического уровня невозмущенной системы.

Для определения поправок к энергии и волновой функции стационарного состояния с некоторым квантовым числом l воспользуемся методом последовательных приближений, т.е. представим энергию возмущенной системы и коэффициенты разложения a_j в виде

$$\begin{aligned} E &= E_l^0 + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \dots \\ a_j &= \delta_{jl} + \lambda a_j^{(1)} + \lambda^2 a_j^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (4.7)$$

Подставив эти ряды в уравнение (4.5), получим

$$\begin{aligned} [E_l^0 - E_m^0 + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \dots][\delta_{ml} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + \dots] = \\ = \lambda \sum_n W_{mn}[\delta_{nl} + \lambda a_n^{(1)} + \lambda^2 a_n^{(2)} + \dots]. \end{aligned} \quad (4.8)$$

¹Эти элементы называются матричными потому, что их совокупность удобно располагать в виде числовых таблиц (матриц), где индекс m нумерует номер строки, а индекс n - номер столбца.

Положим сначала $m = l$ и приравняем члены обеих частей уравнения (4.8), стоящие у одинаковых степеней λ . Тогда получим совокупность равенств

$$\left. \begin{aligned} E_l^{(1)} &= W_{ll}, \\ E_l^{(2)} + E_l^{(1)} a_l^{(1)} &= \sum_n W_{ln} a_n^{(1)}, \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

Из первого равенства следует, что поправка к энергии в первом приближении равна среднему значению оператора возмущения $V_{ll} = \lambda \int \phi_l^* \widehat{W} \phi_l dv$ в состоянии φ_l , соответствующему нулевому приближению, т.е. состоянию невозмущенной системы. Действительно, из (4.7) с учетом первого уравнения (4.9) имеем

$$E = E_l^0 + \lambda E_l^{(1)} = E_l^0 + \lambda W_{ll} = E_l^0 + V_{ll}.$$

Положим теперь $m \neq l$, тогда таким же образом, т.е. приравниванием членов у одинаковых степеней λ , получим

$$\left. \begin{aligned} a_m^{(1)} (E_l^0 - E_m^0) &= W_{ml}, \quad m \neq l, \\ E_l^{(1)} a_m^{(1)} + (E_l^0 - E_m^0) a_m^{(2)} &= \sum_n W_{mn} a_n^{(1)} \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

Используя первое уравнение (4.10), а также (4.2) и (4.4) с учетом второй строчки (4.7), найдем волновую функцию состояния с квантовым числом l в первом приближении

$$\psi_l \approx \varphi_l + \lambda a_l^{(1)} \varphi_l + \sum_{n \neq l} \frac{V_{nl}}{E_l^0 - E_n^0} \varphi_n \quad (4.11)$$

Заметим, что согласно (4.6) $V_{nl} = \int \varphi_n \widehat{V} \varphi_l dq = \lambda W_{nl}$, причем $V_{nl} \ll |E_l^0 - E_n^0|$. Укажем также, что из полной суммы (4.4) выделен отдельно член, для которого $m = l$, а именно $\lambda a_l^{(1)} \varphi_l$. Величина $\lambda a_l^{(1)}$ определяется из условия нормировки функции ψ . Напомним, что условие нормировки имеет вид

$$\int |\psi|^2 dq = 1.$$

Функции φ_j ортонормированы, поэтому из условия нормировки с точностью до λ^2 следует равенство

$$a_l^{(1)} + a_l^{*(1)} = 0.$$

Поскольку волновые функции определены с точностью до произвольного фазового множителя, то можно принять коэффициенты $a_l^{(1)}$ действительными величинами². Следовательно, для выполнения последнего равенства надо принять $a_l^{(1)} = 0$. Тогда, в первом приближении волновые функции ψ представляются в виде (см. (4.11))

$$\psi_l \approx \varphi_l + \sum_{n \neq l} \frac{V_{nl}}{E_l^0 - E_n^0} \varphi_n \quad (4.12)$$

Подставляя далее значение $a_n^{(1)}$ из первого уравнения (4.10) во второе уравнение (4.9), найдем поправку к энергии во втором приближении

$$E_l^{(2)} = \sum_{n \neq l} \frac{W_{ln} W_{nl}}{E_l^0 - E_n^0}. \quad (4.13)$$

Следовательно, во втором порядке теории возмущений выражение для энергии принимает вид

$$E_l = E_l^0 + V_{ll} + \sum_{n \neq l} \frac{|V_{ln}|^2}{E_l^0 - E_n^0} \quad (4.14)$$

Из (4.13) следует, что поправка второго порядка к уровню энергии основного состояния $l = 0$ всегда отрицательна, $E_0^0 < E_n^0$, т.к. E_0^0 - самый низкий энергетический уровень.

В практических приложениях часто ограничиваются первым порядком теории возмущений. Метод теории возмущений оправдывается только в тех случаях, когда ряд последовательных приближений сходится. Необходимым условием сходимости этой процедуры является условие малости каждой следующей поправки по сравнению с предыдущей, т.е. необходимо выполнение неравенства

$$|V_{nm}| \ll |E_n^0 - E_m^0| \quad \forall (m \neq n). \quad (4.15)$$

Это неравенство, как указывает квантор всеобщности \forall , должно выполняться для любых $m \neq n$. Другими словами, необходимым условием применимости теории возмущений является требование малости недиагональных матричных элементов $V_{nm} \quad \forall (m \neq n)$ ³ оператора возмущения \hat{V} по сравнению с разностью энергий между любыми энергетическими уровнями невозмущенной квантовой системы.

² Любое комплексное число можно представить в экспоненциальной форме. Действительно, пусть $z = a + ib$, тогда, используя геометрическое представление комплексных чисел легко показать, что $z = \rho e^{i\phi}$, где $\rho = \sqrt{a^2 + b^2}$, $\phi = \arctg(b/a)$. Опуская фазовый множитель $e^{i\phi}$, мы получим действительный коэффициент ρ .

³ Недиагональный матричный элемент - это элемент матрицы не стоящий на ее главной диагонали, т.е. когда индексы удовлетворяют условию $m \neq n$.

Вырожденный случай. Условие (4.15) выполняется не всегда. Это условие нарушается, когда система имеет близко расположенные энергетические уровни (квазивырождение) или является вырожденной. Рассмотрим этот случай подробнее на примере двух близких уровней. Квазивырожденный (вырожденный) случай, характеризуется тем, что оператор H_0 имеет два близких собственных значения E_1 и E_2 (для вырожденного случая - собственному значению E_1 соответствуют две волновые функции), а остальные собственные значения пусть будут расположены далеко от них. Как видно из выше приведенных формул (4.12) и (4.14), при условии $E_2 - E_1 \rightarrow 0$ поправка будет большой, что противоречит условию применимости теории возмущений. Поэтому в таких случаях целесообразно уже в нулевом приближении искать решение в виде линейной комбинации⁴

$$\psi = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2.$$

Затем подставляем эту линейную комбинацию в возмущенное уравнение Шредингера (4.3) и проделывая стандартную процедуру (т.е. умножая уравнение слева поочередно на комплексно сопряженные функции φ_1^* и φ_2^* и интегрируя по всему пространству) получим однородную систему двух алгебраических уравнений относительно коэффициентов a_1 и a_2 (напомним, что функции ϕ_1 и ϕ_2 нам известны)⁵. Однородная система алгебраических уравнений имеет нетривиальные решения только при условии равенства нулю ее главного определителя. Составив главный определитель системы и приравняв его нулю, мы получим так называемое секулярное уравнение, из которого определим значения энергии, для которых коэффициенты a_1 и a_2 отличны от нуля (т.е. имеются нетривиальные решения). В случае двух близких уровней или в случае двукратного вырождения это уравнение будет квадратным относительно энергии E , решив его мы получим два значения

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^0 + V_{11} + \frac{|V_{12}|^2}{E_1^0 + V_{11} - (E_2^0 + V_{22})}, \\ E_2 &= E_2^0 + V_{22} - \frac{|V_{12}|^2}{E_1^0 + V_{11} - (E_2^0 + V_{22})}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

⁴Подчеркнем, что представление данной функции в виде линейной комбинации является частным случаем общего математического метода отыскания решений уравнения: мы **предполагаем** тот или иной вид искомого решения и подставляем его в исходное уравнение, чтобы проверить удовлетворяет оно ему или нет; обычно, предполагаемое решение содержит другую функцию тех же переменных, что и исходная функция, (например, $\psi(x) = \phi(x)e^x$) тогда, после подстановки предполагаемого решения в исходное уравнение мы получаем уравнение относительно другой функции $\phi(x)$.

⁵Мы не будем сейчас подробно останавливаться на деталях расчета, отложив их до раздела "Модель иона молекулы водорода".

Здесь, как и выше, матричные элементы вычисляются по формулам (4.6). Здесь также учтено, что $|E_1 + V_{11} - (E_2 + V_{22})| \gg |V_{12}|$, и что $V_{12} = V_{21}$. Таким образом, мы получили собственные значения возмущенного гамильтониана с точностью до второго порядка теории возмущений (см. (4.14)).

Отметим, что поправка второго порядка к энергии для возмущенного гамильтониана всегда увеличивает расстояние между уровнями энергии исходного гамильтониана. Иначе, всегда справедливо неравенство $E_2 - E_1 > E_2^0 - E_1^0$. Поэтому часто говорят, что энергетические уровни возмущенного гамильтониана отталкиваются, понимая под этим увеличение энергетического расстояния между соседними близко расположенными уровнями.

Для вырожденного случая это отталкивание, как нетрудно видеть, приводит к снятию вырождения, расщепляя исходный уровень на два. Энергия расщепления при этом равна $2|V_{12}|$. Более подробно мы рассмотрим вырожденную систему ниже в разделе "Модель иона молекулы водорода".

4.2 Нестационарная теория возмущений - теория переходов.

Двухуровневая система. Рассмотрим двухуровневую систему с невырожденными состояниями. На этом примере мы проиллюстрируем методы нестационарной теории возмущений, которая описывает переходы в системе между состояниями системы под действием внешнего возмущения.

Пусть имеется некоторая система, которая может находиться в двух состояниях φ_1 и φ_2 . Гамильтониан этой системы обозначим H_0 . Функции φ_1, φ_2 являются собственными функциями этого гамильтониана, т.е. они удовлетворяют уравнению Шредингера

$$H_0\varphi_n = E_n^0\varphi_n, \quad n = 1, 2. \quad (4.17)$$

Функции φ_n являются ортонормированными. Собственные значения гамильтониана E_1^0 и E_2^0 определяют энергетические уровни системы. Будем полагать состояния φ_j невырожденными и для определенности примем $E_2^0 > E_1^0$. Стационарные состояния φ_1 и φ_2 системы с гамильтонианом H_0 являются состояниями с определенной энергией E_1^0 или E_2^0 . Это значит, что если система находится, например, в состоянии φ_1 , она будет оставаться в нем вечно. Чтобы перевести систему в состояние φ_2 необходимо

внешнее воздействие. Допустим в какой-то момент времени такое воздействие V возникло. Будем называть его возмущением. С учетом этого возмущения гамильтониан системы примет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Для этого гамильтониана состояния φ_1 и φ_2 уже не являются собственными, поэтому, в принципе, становится возможным переход системы из одного состояния в другое. Для описания этого процесса необходимо рассмотреть нестационарное уравнение Шредингера с гамильтонианом \hat{H}

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V})\psi. \quad (4.18)$$

Для решения задачи разложим искомую функцию ψ по полной системе ортонормированных функций гамильтониана H_0 , которая в данном случае представлена всего двумя функциями. В силу того что волновые функции φ_1 и φ_2 не являются собственными для гамильтониана \hat{H} , коэффициенты разложения должны зависеть от времени

$$\psi = a_1(t)\varphi_1(r)e^{-i\frac{E_1^0}{\hbar}t} + a_2(t)\varphi_2(r)e^{-i\frac{E_2^0}{\hbar}t}. \quad (4.19)$$

Здесь мы явным образом выделили временную часть полных волновых функций стационарных состояний невозмущенного гамильтониана (см. (3.5)).

Подставим (4.19) в (4.18); затем проделаем стандартную процедуру для того, чтобы перейти от уравнения Шредингера к эквивалентной ему системе дифференциальных уравнений для коэффициентов $a_j, j = 1, 2$ (напомним, функции $\phi_j, j = 1, 2$ нам известны); для этого умножим слева это уравнение на сопряженную функцию φ_1^* и проинтегрируем обе части уравнения по всему пространству, при этом учтем (4.17); потом, аналогично, умножим уравнение (4.18) на сопряженную функцию φ_2^* и также проинтегрируем по всему пространству. В результате получим систему уравнений

$$\begin{cases} i\hbar \partial a_1 / \partial t = a_1 V_{11} + a_2 V_{12} e^{i\omega_{12}t}, \\ i\hbar \partial a_2 / \partial t = a_2 V_{22} + a_1 V_{21} e^{i\omega_{21}t}, \end{cases} \quad (4.20)$$

где матричные элементы V_{ij} вычисляются по обычным правилам (4.6)

$$V_{ij} = \int \varphi_i^*(r) V \varphi_j(r) dv$$

и интегрирование производится по всему пространству. Кроме этого введены обозначения

$$\omega_{ij} = \frac{E_i^0 - E_j^0}{\hbar}.$$

Система уравнений (4.20) эквивалентна уравнению (4.18). Теперь воспользуемся теорией возмущений. Предположим, что возмущение V , благодаря которому система может переходить из одного состояния в другое, является малой величиной по сравнению с энергией исходной системы H_0 , т.е. $\frac{V}{H_0} = \alpha \ll 1$. Кроме этого введем начальные условия, а именно, предположим, что до включения возмущения система находилась, скажем, в состоянии φ_1 . С учетом разложения (4.19) это означает, что $a_1(0) = 1$, $a_2(0) = 0$. Обратимся к системе уравнений (4.20) и воспользуемся методом последовательных приближений. Представим искомые коэффициенты $a_j(t)$ в виде ряда

$$a_j(t) = a_j(0) + a_j^{(1)} + a_j^{(2)} + \dots \quad (4.21)$$

Здесь соблюдается условие: отношение члена ряда к предыдущему порядка α , т.е. $a_j^{(1)}/a_j(0) = \alpha \ll 1$. Нас интересует переход системы из состояния φ_1 в состояние φ_2 , или, другими словами, временная эволюция коэффициента $a_2(t)$. Подставим (4.21) в (4.20) и из второго уравнения этой системы в первом порядке теории возмущений (в обеих частях уравнения сохраняем члены порядка α) получим уравнение

$$i\hbar \frac{\partial a_2^{(1)}}{\partial t} = V_{22}a_2^{(1)} + V_{21}e^{i\omega_{21}t}. \quad (4.22)$$

Здесь мы учли начальные условия. Чтобы упростить вид этого уравнения перейдем к новым коэффициента $A_n(t)$ с помощью преобразования

$$a_n(t) = A_n(t) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{nn} dt' \right).$$

Это преобразование эквивалентно перенормировке энергии. С помощью этого преобразования мы к собственной энергии E_j^0 невозмущенной системы в состоянии φ_j добавляем энергию, равную среднему значению (диагональный матричный элемент) оператора возмущения в этом состоянии (т.е. первую поправку стационарной теории возмущений (4.14)). Возможность осуществления такого преобразования является следствием того, что диагональные матричные элементы оператора возмущения не определяют вероятность перехода из одного состояния в другое. Они

могут только смещать положение энергетических уровней. При этом может, вообще говоря, измениться разность энергий между энергетическими уровнями, участвующими в переходе. С учетом этого преобразования уравнение (4.22) примет вид

$$i\hbar \frac{\partial A_2^{(1)}}{\partial t} = V_{21}(t) e^{i\Omega_{21}t}. \quad (4.23)$$

где $\Omega_{21} = \frac{1}{\hbar}(E_2^0 + V_{22} - (E_1^0 + V_{11}))$. В общем случае, если $V_{11} \neq V_{22}$, частота $\Omega_{21} \neq \omega_{21}$ (напомним, $\omega_{21} = (E_2^0 - E_1^0)/\hbar$). Такое, возможное, изменение разности энергий между уровнями, участвующими в переходе, не сказывается на вероятности перехода, т.к. при этом $|a_n(t)|^2 = |A_n(t)|^2$, поэтому коэффициенты $A_n(t)$ дают те же вероятности переходов, что и $a_n(t)$.

Тогда из (4.23) получим

$$A_2^{(1)}(\tau) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^\tau V_{21}(t) e^{i\Omega_{21}t} dt, \quad (4.24)$$

По определению, вероятность обнаружить систему в состоянии φ_j равна $p_n(\tau) = |a_n(\tau)|^2 = |A_n(t)|^2$. Ограничившись первым порядком теории возмущений, получим, что вероятность найти систему в состоянии φ_2 через время τ после включения возмущения⁶ выражается следующим образом

$$p_2(\tau) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau V_{21}(t) e^{i\Omega_{21}t} dt \right|^2. \quad (4.25)$$

Случай не зависящего от времени возмущения. В общем случае возмущение $V=V(t)$ является функцией времени. Сейчас, однако, рассмотрим важный частный случай, когда возмущение явно от времени не зависит. Тогда из (4.25) получим

$$p_2(t) = \frac{2V_{21}^2}{\hbar^2} \cdot \frac{1 - \cos \Omega_{21}t}{\Omega_{21}^2}, \quad (4.26)$$

где верхний предел интеграла в (4.25) мы обозначили t .

⁶Мы не будем здесь рассматривать различные режимы включения взаимодействия, крайними из которых являются случаи внезапного и адиабатического (плавного) включения взаимодействия. Обсуждение этих вопросов можно найти в стандартных учебниках по квантовой механике.

Дифференцируя (4.26) по времени, получим вероятность перехода в единицу времени

$$\frac{dp_2(t)}{dt} = \frac{2V_{21}^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin \Omega_{21}t}{\Omega_{21}}. \quad (4.27)$$

При переходе системы из одного состояния в другое должен выполняться закон сохранения энергии. В силу того, что состояния φ_j для возмущенной системы не являются стационарными, то энергия этих состояний с течением времени меняется. Следовательно, переход из состояния φ_1 в состояние φ_2 возможен при условии, когда их энергии выравниваются. Это означает, что переход будет возможен при $\Omega_{21} \rightarrow 0$. Из (4.27) следует, что для этого должен выполняться предельный переход

$$\lim_{\Omega_{21} \rightarrow 0} \frac{\sin \Omega_{21}t}{\Omega_{21}} = \pi \delta(\Omega_{21}) = \pi \hbar \cdot \delta(E_2 - E_1). \quad (4.28)$$

Условие (4.28) отражает сохранение энергии в системе при ее переходе между состояниями. Подставив (4.28) в (4.27), получим выражение, которое называется "золотым правилом" Ферми

$$\frac{dp_2(t)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{21}|^2 \delta(E_2 - E_1). \quad (4.29)$$

В реальных системах для выполнения условия (4.28) должны произойти те или иные процессы, восполняющие разность энергий начальных состояний $E_2 - E_1$. Как мы увидим ниже, это определяется взаимодействием выделенной системы с окружающей средой или внешними полями. Описание этого взаимодействия не всегда является простой задачей, скорее, наоборот. Однако, именно характер этого взаимодействия, как это будет показано в следующей главе, и определяет особенности, например, такого процесса, как перенос электронов в различных, в том числе и в биологических, молекулярных системах.

Допустим, что условие (4.28) выполнено. Такая ситуация реализуется, например, в вырожденных системах или в системах с близко расположенными энергетическими уровнями (см. раздел "Модель иона молекулы водорода"). Тогда формально можно положить

$$\lim_{\Omega_{21} \rightarrow 0} \frac{\sin \Omega_{21}t}{\Omega_{21}} = t.$$

Приняв это, можно проинтегрировать уравнение, получающееся из (4.27)

$$\frac{dp_2}{dt} = \frac{2|V_{21}|^2}{\hbar^2} t.$$

Интегрируя это уравнение, когда вероятность p_2 меняется в пределах от 0 до 1, а время - от 0 до τ , получим

$$\tau = \frac{\hbar}{|V_{21}|}. \quad (4.30)$$

Отсюда следует ожидаемый результат - характерная скорость перехода, т.е. величина τ^{-1} , пропорциональна возмущению. Согласно (4.26), вероятность p_2 , достигнув за время τ значения равного единице⁷, затем вновь начнет уменьшаться до нуля и, далее, процесс будет носить осцилляторный характер.

Аналогичный результат мы получим в следующем разделе при рассмотрении модели иона молекулы водорода, которая является вырожденной системой. Отличие от рассмотренного здесь общего случая состоит в том, что для переходов в вырожденной системе не требуется дополнительного воздействия. Переходы осуществляются благодаря взаимодействию между частями самой системы. Отметим также, что аналогичный подход применяется для описания механизма миграции энергии возбуждения в квантовых системах, который также рассматривается в следующей главе.

Нестационарные решения. Вернемся к системе уравнений (4.20) и примем $V_{12} = V_{21} = V$, $V_{11} = V_{22} = \epsilon$. Тогда, один раз складывая эти уравнения, а другой раз - вычитая, получим два уравнения

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(a_1 + a_2) &= (\epsilon + V)(a_1 + a_2), \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(a_1 - a_2) &= (\epsilon - V)(a_1 - a_2). \end{aligned} \quad (4.31)$$

Отсюда легко получить выражения для коэффициентов a_1 и a_2 :

$$\begin{aligned} a_1 &= \exp(-i\frac{\epsilon}{\hbar}t) \cdot \cos \frac{V}{\hbar}t, \\ a_2 &= i \exp(-i\frac{\epsilon}{\hbar}t) \cdot \sin \frac{V}{\hbar}t. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Из этих выражений видно, во-первых, что они удовлетворяют условию нормировки (4.45), а, во-вторых, что эти коэффициенты осциллируют с

⁷Для этого необходимо, чтобы косинус в (4.26) обратился в ноль $\cos \Omega_{21}\tau = 0$, из чего следует, что $\tau = \frac{\pi}{2\Omega_{21}}$. Чтобы вероятность приняла значение равное единице, необходимо, чтобы $\Omega_{21} = \frac{\sqrt{2}V_{21}}{\hbar}$. Следовательно $\tau = \frac{\pi\hbar}{\sqrt{2}V_{21}}$, что практически совпадает с (4.30)

частотой $\Omega_R = \frac{V}{\hbar}$, которая называется частотой Раби. Изменение коэффициента от 0 до 1 происходит за время

$$\tau = \frac{\pi \hbar}{2V}, \quad (4.33)$$

что практически совпадает со временем τ , найденным выше (4.30).

4.3 Модель иона молекулы водорода. Природа химической связи.

Природу туннельного эффекта, который определяет перенос зарядов в квантовых системах, а также природу химической связи, определяющую все структурно - динамические свойства молекул, мы поясним на примере простой модели двухуровневой системой. В квантовой механике она играет примерно такую же фундаментальную роль, как и модель гармонического осциллятора в классической физике.

Рассмотрим двухуровневую систему на примере модели, которую будем называть моделью иона молекулы водорода, т.е. системы H_2^+ . На примере этой модели мы не только проиллюстрируем применение математического аппарата, но и получим важные соотношения, которые используем в дальнейшем для описания процессов электронного и протонного транспорта. Модель H_2^+ представляет систему, состоящую из атома водорода и протона, находящегося от него на расстоянии R (рис. 12.2 А, Б). В данном рассмотрении мы полагаем ядра системы (т.е. протоны) неподвижными. Это так называемое нулевое адиабатическое приближение. Нас интересуют вопросы о том, каковы состояния такой системы, как их можно рассчитать и как интерпретировать полученные результаты. Учет движения ядер мы проведем в следующей главе, когда будем рассматривать электрон-колебательные взаимодействия.

Постановка задачи. Введем сферическую систему координат $\{r, \theta, \phi\}$, совместив ее начало с одним из неподвижных протонов и полярную ось z направив вдоль прямой, соединяющей протоны (рис.12.2А). Радиус-вектор \vec{R} направлен вдоль полярной оси и определяет положение второго протона, $|\vec{R}| = R$. Пусть, для определенности, начальная конфигурация будет такой, что электрон локализован возле первого протона, находящегося в начале координат. Таким образом, начальным состоянием системы будет состояние, когда в начале координат находится атом водорода, а в точке \vec{R} находится протон (рис.12.2А).

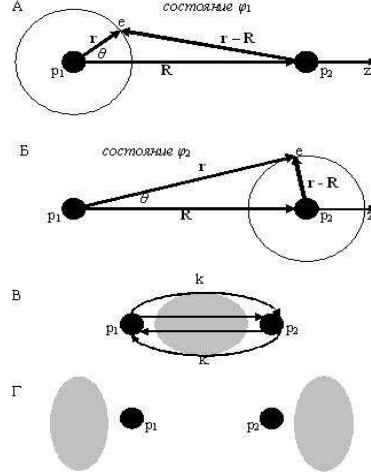


Рис. 4.1: Схематичное изображение электронных состояний в модели иона молекулы водорода H_2^+ . Состояние φ_1 , соответствующее локализации электрона на первом протоне p_1 системы H_2^+ (А), и состояние φ_2 - локализация электрона на втором протоне p_2 (Б). Два протона находятся друг от друга на фиксированном расстоянии R . Начало координат совмещено с положением первого протона p_1 . Радиус-вектор \mathbf{R} , соединяющий два протона системы p_1 и p_2 , направлен вдоль полярной оси z . Полярный угол θ - угол между полярной осью и радиус-вектором \mathbf{r} , проведенным от первого протона p_1 к электрону e . Радиус-вектор $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ проведен к электрону от второго протона p_2 . Стационарные состояния системы H_2^+ : устойчивое состояние (связывающая орбиталь ψ_1) (В) и неустойчивое состояние (антисвязывающая орбиталь ψ_2) (Г). Серым цветом схематически изображено электронное облако - область наиболее вероятного нахождения электрона. Символы k и k_- формально указывают на константы скоростей прямого и обратного переноса электрона между протонами при решении нестационарного варианта задачи.

Если поменять местами атом водорода и протон, то мы получим состояние, когда в начале координат находится протон, а в точке \vec{R} находится атом водорода (рис.12.2 Б). Назовем это состояние конечным. Очевидно, что энергия системы от такой перестановки не изменится, хотя состояния системы, как видно, будут различными. Этим состояниям соответствуют различные волновые функции. Следовательно наша система является вырожденной.

Если мы удалим протон в бесконечность, то энергия системы будет равна энергии основного состояния атома водорода $E_0 = -\frac{me^4}{2\hbar^2}$, а волновая функция φ будет удовлетворять стационарному уравнению Шредингера для изолированного атома водорода (возбужденные состояния атома водорода рассматривать не будем)

$$H_0^{(1,2)}\varphi_{1,2} = E_0\varphi_{1,2}. \quad (4.34)$$

Для первого случая, т.е. когда атом водорода находится в начале коор-

динат, оператор и волновая функция имеют вид

$$H_0^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{r}, \quad \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp(-r/a). \quad (4.35)$$

где $a = \hbar^2/me^2$ - так называемый боровский радиус. Для второго случая, когда атом водорода находится в точке \vec{R} , оператор и волновая функция, соответственно, имеют вид

$$H_0^{(2)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|}, \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp(-|\vec{r} - \vec{R}|/a). \quad (4.36)$$

Рассмотрим теперь общую систему: протон находится на расстоянии R от атома водорода. Такую систему будем называть полной или возмущенной. Систему, в которой протон удален в бесконечность (т.е. собственно атом водорода), будем называть исходной или невозмущенной системой. Гамильтониан полной системы запишем с учетом, что протоны неподвижны и, следовательно, их кинетическая энергия равна нулю

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \frac{e^2}{R}. \quad (4.37)$$

Заметим, что этот гамильтониан можно представить двумя различными способами

$$H = H_0^{(1)} + V_1 \quad (4.38)$$

где $V_1 = -\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \frac{e^2}{R}$, или

$$H = H_0^{(2)} + V_2 \quad (4.39)$$

где $V_2 = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{R}$.

Для нахождения волновых функций полной системы можно использовать как стационарное, так и нестационарное (временное) уравнение Шредингера. Итоговое решение от этого выбора не зависит. От этого зависит форма представления решений - или в виде стоячих, или в виде бегущих волн. Аналогичная ситуация имеет место в классической механике при рассмотрении колебаний, например, закрепленной струны. Как известно, при возбуждении колебаний определенных частот в такой струне могут возникать стоячие волны. Это аналог стационарного состояния квантовой системы. Однако, стоячую волну всегда можно представить как результат суперпозиции (интерференции) двух бегущих навстречу волн определенной частоты.

Для гамильтониана (4.37) волновые функции φ_1 и φ_2 не являются собственными. Для нахождения собственных функций этого гамильтониана

мы воспользуемся нестационарным уравнением Шредингера. В силу того, что наша система является вырожденной, т.е. разность энергий этих состояний равна нулю, мы, согласно общей схеме (см. 12.3. "Вырожденный случай"), уже в нулевом приближении будем искать решение в виде линейной комбинации, а в качестве базисных функций выберем волновые функции невозмущенного гамильтониана

$$\psi = a_1(t)\varphi_1 + a_2(t)\varphi_2, \quad (4.40)$$

где коэффициенты $a_1(t)$ и $a_2(t)$ являются функциями времени, а сама искомая функция (4.40) удовлетворяет нестационарному уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0^{(1,2)} + V_{1,2})\psi. \quad (4.41)$$

Здесь выбираются либо первые, либо вторые индексы.

Далее проделываем стандартную процедуру (см., например, (4.5)): подставим (4.40) в (4.41); затем умножим слева это уравнение на комплексно сопряженную функцию φ_1^* и проинтегрируем обе части уравнения по всему пространству, при этом учтем (4.35); потом, аналогично предыдущему, умножим уравнение (4.41) на сопряженную функцию φ_2^* и также проинтегрируем по всему пространству, учтя (4.36). Мы предлагаем читателю в качестве упражнения проделать эти несложные выкладки. В результате получим систему уравнений

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a}_1 + i\hbar S \dot{a}_2 = (E_0 + V_{11})a_1 + (E_0 S + V_{12})a_2, \\ i\hbar S \dot{a}_1 + i\hbar \dot{a}_2 = (E_0 S + V_{21})a_1 + (E_0 + V_{22})a_2, \end{cases} \quad (4.42)$$

где для интеграла перекрывания волновых функций S и матричных элементов V_{ij} введены обозначения, аналогично (4.6)

$$\begin{aligned} S &= \int \varphi_1^* \varphi_2 dv = \int \varphi_2^* \varphi_1 dv, \\ V_{11} &= \int \varphi_1^* V_1 \varphi_1 dv, \quad V_{12} = \int \varphi_1^* V_2 \varphi_2 dv, \\ V_{21} &= \int \varphi_2^* V_1 \varphi_1 dv, \quad V_{22} = \int \varphi_2^* V_2 \varphi_2 dv. \end{aligned}$$

интегрирование производится по всему пространству.

Система уравнений (4.42) эквивалентна уравнению (4.41).

Стационарные решения. Определим стационарные состояния системы. В стационарном состоянии коэффициенты a_j , как мы отмечали выше (3.5), должны представляться в виде

$$a_1(t) = A_1 \exp\left\{-i\frac{E}{\hbar}t\right\}, \quad a_2(t) = A_2 \exp\left\{-i\frac{E}{\hbar}t\right\},$$

где коэффициенты A_j от времени уже не зависят. Значения энергии E стационарных состояний подлежат определению. Подставляя такое представление a_j в (4.42) и делая необходимые преобразования, получим алгебраическую систему уравнений

$$\begin{cases} (E_0 + V_{11} - E)A_1 + (E_0S + V_{12} - ES)A_2 = 0, \\ (E_0S + V_{21} - ES)A_1 + (E_0 + V_{22} - E)A_2 = 0. \end{cases} \quad (4.43)$$

Из курса линейной алгебры известно, что однородная система линейных уравнений имеет нетривиальное решение, когда ее главный определитель равен нулю. Составляя этот определитель и приравнивая его нулю, получим квадратное уравнение для определения собственных значений энергии E гамильтониана (4.37). Легко заметить, что эта процедура вполне аналогична таковой для нахождения собственных частот системы двух связанных гармонических осцилляторов (??), (??).

Прежде чем находить решения этой системы обратим внимание на матричные элементы. Нетрудно видеть, что $V_{11} = V_{22}$ и $V_{12} = V_{21}$. Это обстоятельство существенно упрощает нахождение решений и мы получаем два значения энергии

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 + \frac{V_{11}+V_{12}}{1+S} \\ E_2 &= E_0 + \frac{V_{11}-V_{12}}{1-S} \end{aligned} \quad (4.44)$$

Далее, для значений энергии E_1 и E_2 из системы (4.43), можно определить коэффициенты A_j . Легко видеть, что для $E = E_1$ выполняется равенство $A_1 = A_2$, а для случая $E = E_2$ имеем, соответственно, $A_1 = -A_2$. Для получения явных выражений необходимо воспользоваться условием нормировки полной волновой функции, которое для нашей системы имеет вид

$$\int |\psi|^2 dv = A_1^2 + 2A_1A_2S + A_2^2 = 1. \quad (4.45)$$

Мы полагаем коэффициенты A_j действительными.

Теперь можно выписать волновые функции стационарных состояний. Волновая функция, соответствующая стационарному состоянию системы с энергией E_1 имеет вид

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\varphi_1 + \varphi_2) \exp\left(-i\frac{E_1}{\hbar}t\right), \quad (4.46)$$

а волновая функция, соответствующая состоянию с энергией E_2

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\varphi_1 - \varphi_2) \exp\left(-i\frac{E_2}{\hbar}t\right). \quad (4.47)$$

Функции (4.46) и (4.47) описывают стационарные состояния полной системы H_2^+ и представляют собой, как видно из этих выражений, суперпозицию состояний невозмущенной (исходной) системы. Напомним, что состояния исходной системы φ_1 и φ_2 соответствуют локализованным состояниям электрона (атом водорода) в точках $\vec{r} = 0$ и $\vec{r} = \vec{R}$, соответственно. Перемешивание этих состояний означает, что в полной системе электрон делокализуется - он одновременно (частично) находится и возле первого протона и возле второго. Это явление получило название интерференции состояний и является следствием принципа суперпозиции. Мы можем теперь сказать только, что электрон локализован в области пространства, где располагаются оба протона, т.е. в области пространства с эффективным радиусом порядка межядерного расстояния R . Детальная информация содержится в волновых функциях. Можно указать область, в которой, например, $\int |\psi|^2 dv = 0,9$. Эта область будет соответствовать электронному облаку - области локализации электрона. Электрон, как говорят, "размазывается" между двумя центрами и мы не можем сказать более точно где находится электрон, он делокализован.

Область локализации электрона определяется волновыми функциями (4.46) и (4.47) стационарных состояний. Немного ниже мы получим явные выражения для энергий системы $E_{1,2}(R)$ (4.57) в этих состояниях, анализ которых показывает, что $E_1(R)$ имеет минимум, что соответствует устойчивому состоянию системы H_2^+ . Система в этом состоянии представляет собой действительный ион молекулы водорода и, в силу этого, волновая функция (4.46) называется связывающей орбиталью. Из этого рассмотрения становятся понятными основные идеи, лежащие в основании квантового описания химической связи. В противоположность, энергия $E_2(R)$ не имеет минимума и называется антисвязывающей или разрыхляющей орбиталью для иона молекулы водорода. В состоянии (4.46) электронная плотность сосредоточена преимущественно между протонами (рис. 12.2 В), а в состоянии (4.47) - вне этой области (рис. 12.2 Г).

Нестационарные решения. Вернемся к системе уравнений (4.42) и посмотрим на нее несколько иначе и попробуем найти нестационарные решения этой системы. Для этого воспользуемся тем, что $V_{11} = V_{22}$ и $V_{12} = V_{21}$. Тогда, сначала складывая эти уравнения, а затем вычитая их

друг из друга, получим следующую систему уравнений

$$\begin{cases} i\hbar(1+S)\frac{\partial}{\partial t}(a_1+a_2) = \alpha(a_1+a_2), \\ i\hbar(1-S)\frac{\partial}{\partial t}(a_1-a_2) = \beta(a_1-a_2), \end{cases} \quad (4.48)$$

где

$$\alpha = E_0(1+S) + V_{11} + V_{12}, \quad \beta = E_0(1-S) + V_{11} - V_{12}.$$

Из (4.48) получим решения

$$\begin{aligned} a_1 + a_2 &= C_1 \exp\left(-i\frac{E_0}{\hbar}t\right) \exp\left(-i\frac{V_{11}+V_{12}}{(1+S)\hbar}t\right), \\ a_1 - a_2 &= C_2 \exp\left(-i\frac{E_0}{\hbar}t\right) \exp\left(-i\frac{V_{11}-V_{12}}{(1-S)\hbar}t\right). \end{aligned} \quad (4.49)$$

Примем начальные условия $a_1(0) = 1, a_2(0) = 0$. Тогда легко видеть, что $C_1 = C_2 = 1$. Используя условие нормировки для функции (4.40) можно также показать, что либо $C_1 = C_2 = 1$, либо $C_1 = -C_2 = 1$. Далее, если $S \ll 1$, то можно приближенно считать, что $|a_j|^2$ соответствует вероятности нахождения системы в состоянии φ_j . Малость интеграла перекрывания волновых функций S в данном случае является важным условием. Действительно, мы хотим интерпретировать результаты в терминах переноса заряда. Причем нас интересует перенос именно целого заряда, частичный перенос, как мы видели выше, осуществляется. Для нашей системы малость S эквивалентно большому межядерному расстоянию. Это позволяет говорить, что в какой-то момент времени полная система H_2^+ будет "похожа" на систему "атом водорода+протон" ($H + p^+$), т.е. на систему "локализованный электрон+другой центр".

Несложные вычисления при начальных условиях $a_1(0) = 1, a_2(0) = 0$ приводят к выражениям

$$\begin{aligned} |a_1|^2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \cos\left(\frac{V_{11}-V_{12}}{\hbar(1-S^2)}t\right) \right), \\ |a_2|^2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \cos\left(\frac{V_{11}-V_{12}}{\hbar(1-S^2)}t\right) \right) \end{aligned} \quad (4.50)$$

Отсюда видно, что через время τ , равное

$$\tau = \frac{\pi\hbar(1-S^2)}{|V_{11}S - V_{12}|} \quad (4.51)$$

коэффициенты примут следующие значения $|a_1(\tau)|^2 = 0$, а $|a_2(\tau)|^2 = 1$, т.е. с вероятностью близкой к единице электрон будет локализован на

втором протоне. Затем он вновь перейдет на первый протон и т.д. Возникнут, так называемые, квантовые осцилляции с частотой τ^{-1} . В данной ситуации переноса заряда, в традиционном понимании смысла слова, не происходит. Электрон, перескакивает с одного протона на другой, все время оставаясь где-то между ними. Такая ситуация схематически показана стрелочками на рис. 12.2 В, где указаны формальные константы скорости переноса электрона от одного протона к другому $k = k_- = \tau^{-1}$.

Перенос заряда в традиционном понимании, т.е. когда совершается направленный или необратимый перенос, может осуществиться в нашей модели при дополнительном условии, а именно, если в момент времени τ каким либо образом изменится состояние другого центра (например, к протону подойдет другая полярная группа). Тогда "прыгнуть" обратно на первый центр электрону будет труднее и он локализуется на этом втором центре. Здесь, как мы видим, возникает сторонний фактор, который обычно обозначается как окружающая среда, о роли которого в процессе электронного транспорта мы поговорим в следующей главе.

Вычисление матричных элементов. Из проведенного рассмотрения можно сделать некоторые качественные выводы о механизмах, определяющих перенос заряда или осуществляющих химическую связь. Однако, чтобы получить количественные оценки и сравнить их с экспериментальными данными мы должны вычислить явным образом матричные элементы, фигурирующие в общих выражениях и содержащие важные детали квантового процесса. Для сложных молекулярных систем, которые, весьма трудно, если вообще возможно, вычислить необходимые матричные элементы. Однако, в нашей идеализированной модели, для которой известны все необходимые параметры, это сделать можно, а полученные явные выражения и сделанные на их основе числовые оценки можно (с определенными поправками) использовать для числовых оценок параметров более сложных систем. Иными словами, модель иона молекулы водорода является нулевым приближением к реальным системам, осуществляющим электронный транспорт в сложных квантовых системах, в том числе и в биологических структурах.

Вычисление интегралов, т.е. матричных элементов, можно производить в любых координатах, однако удобнее это сделать в эллиптических или, как их называют иначе, сфероидальных координатах, которые вводятся следующим образом (рис. 12.2 А, где $r' = |\vec{r} - \vec{R}|$):

$$\mu = \frac{r + r'}{R}, \quad \nu = \frac{r - r'}{R}, \quad \phi, \quad (4.52)$$

где ϕ - угол поворота вокруг оси z . Понятно, что этот координатный

угол совпадает с азимутальным углом ϕ сферической системы координат. Если положить $\mu = \text{const}$, то из первого соотношения (4.52) будет следовать, что координатными линиями являются эллипсы. Если же положить $\nu = \text{const}$, то из второго соотношения (4.52) будет следовать, что координатными линиями являются гиперболы. Причем, для каждой гиперболы величина ν постоянна по модулю, но различается знаком на ее ветвях. Легко видеть, что

$$1 \leq \mu \leq \infty, \quad -1 \leq \nu \leq 1, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi.$$

Для вычисления интегралов необходимо выразить радиусы - векторы r , r' и $\cos \theta$, а также элемент объема dv в новых координатах μ, ν, ϕ . Из (4.52) следует, что

$$r = \frac{R}{2}(\mu + \nu), \quad r' = |\vec{r} - \vec{R}| = \frac{R}{2}(\mu - \nu). \quad (4.53)$$

Из треугольника, образованного векторами \vec{r} , \vec{r}' , \vec{R} , используя теорему косинусов, получим

$$\cos \theta = \frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu}$$

и, следовательно,

$$\sin \theta = \frac{1}{\mu + \nu} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}.$$

Выражение для элемента объема в эллиптических координатах получается с использованием теоремы анализа о замене переменных в n -кратном интеграле

$$\int_D f(y) dy = \int_{D'} f(\psi(x)) \left| \frac{D(y)}{D(x)} \right| dx.$$

где

$$\left| \frac{D(y)}{D(x)} \right| = |\det T|$$

модуль якобиана, который совпадает с модулем определителя матрицы линейного преобразования переменных. В нашем случае этот определитель имеет вид

$$\frac{D(r, \theta, \phi)}{D(\mu, \nu, \phi)} = \begin{vmatrix} r'_\mu & r'_\nu & r'_\phi \\ \theta'_\mu & \theta'_\nu & \theta'_\phi \\ \phi'_\mu & \phi'_\nu & \phi'_\phi \end{vmatrix} \quad (4.54)$$

Учтя, что координаты r , θ , ϕ выражаются через μ , ν , ϕ следующим образом

$$r = \frac{R}{2}(\mu + \nu), \quad \theta = \arccos\left(\frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu}\right), \quad \phi = \phi,$$

и проделав необходимые вычисления, получим для элемента объема, который в сферических координатах имел вид $dv = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$, выражение в эллиптических координатах

$$dv = \frac{R^3}{8}(\mu^2 - \nu^2)d\mu d\nu d\phi. \quad (4.55)$$

Используя эллиптические координаты, мы довольно легко получим для матричных элементов следующие выражения

$$\begin{aligned} V_{11} = V_{22} &= \frac{e^2}{R}(1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}), \\ V_{12} = V_{21} &= \frac{e^2}{R}\rho(1 + \rho)e^{-\rho}, \\ S &= (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2)e^{-\rho}. \end{aligned} \quad (4.56)$$

где введено обозначение $\rho = R/a$ - безразмерное расстояние между ядрами. Напомним, $a = \hbar^2/me^2 \approx 0.53\text{\AA}$ - боровский радиус.

Энергия стационарных состояний. Для энергий стационарных состояний нашей системы, используя (4.56), получим явные выражения

$$\begin{aligned} E_1(R) &= E_0 + \frac{e^2}{R} \frac{(1+\rho)e^{-2\rho} + (1-\frac{2}{3}\rho^2)e^{-\rho}}{1 + (1+\rho + \frac{1}{3}\rho^2)e^{-\rho}}, \\ E_2(R) &= E_0 + \frac{e^2}{R} \frac{(1+\rho)e^{-2\rho} - (1-\frac{2}{3}\rho^2)e^{-\rho}}{1 - (1+\rho + \frac{1}{3}\rho^2)e^{-\rho}} \end{aligned} \quad (4.57)$$

Энергия этих состояний, как видно из (4.57), параметрически зависит от межядерного расстояния R . На рисунке 12.3 представлены графики зависимостей $E(R)$ для двух стационарных состояний модельной системы H_2^+ за вычетом собственной энергии атома водорода E_0 . Из этих графиков видно, что энергия $E_1(R)$ имеет минимум (устойчивое состояние), который достигается при $R = 2,5a$, т.е. $R \approx 1,32 \text{\AA}$, а энергия $E_2(R)$ минимума не имеет (неустойчивое состояние), монотонно возрастая при уменьшении межядерного расстояния. Заметим также, что при $\rho \approx 6$ или, что то же самое, при $R \approx 3 \text{\AA}$, молекулярный ион водорода диссоциирует.

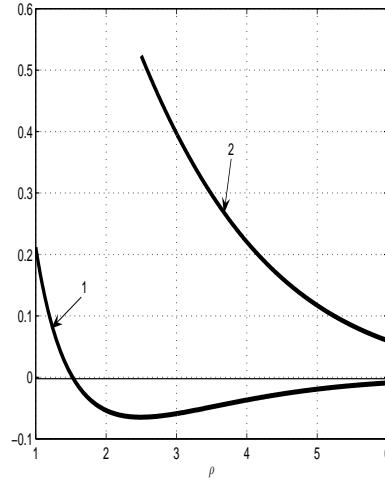


Рис. 4.2: Зависимость энергии $E(\rho)$ двух стационарных состояний системы H_2^+ за вычетом собственной энергии атома водорода E_0 , величина которой не зависит от R . Состояние ψ_1 характеризуется энергией $E_1(\rho)$ (кривая 1) и состояние ψ_2 характеризуется энергией $E_2(\rho)$ (кривая 2). Параметр $\rho = R/a$, где $a \approx 0.5 \text{ \AA}$ – борковский радиус. По оси ординат энергия измеряется в атомных единицах (Хартри).

Характерный период смены состояний. Используя полученные выражения для матричных элементов (4.56) выпишем явный вид времени τ (4.51), которое мы, пока условно, соотносим с характерным временем переноса электрона

$$\tau = \frac{\pi \hbar}{q_e^2} \frac{\rho a e^{\rho}}{(|\frac{2}{3}\rho^2 - 1|)}. \quad (4.58)$$

Здесь q_e – заряд электрона, $\rho = R/a$. Вычислим τ для различных значений межядерного расстояния R . Результаты представим в таблице, где расстояние представлено в \AA , а время в секундах

$R, \text{ \AA}$	1,32	2	5	30
$\tau, \text{ с}$	$2,7 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-16}$	$2,35 \cdot 10^{-14}$	$3,3 \cdot 10^6$

Эти числовые оценки удалось получить только после явного вычисления матричных элементов задачи. Из таблицы видно, что на малых расстояниях осцилляции быстрые, сравнимые с оптическими частотами электромагнитного излучения. Однако, когда расстояние становится существенным по сравнению с атомными размерами, осцилляции практически прекращаются. Мы можем сказать, что при расстоянии между протонами порядка 30 \AA реализуется локализованное состояние – электрон "живет" возле одного протона в течение многих часов. Вместе с тем

отметим, что в биологических системах, в частности в фотосинтетических реакционных центрах, электрон туннельным образом переносится на расстояния порядка 30 \AA за времена существенно меньшие одной секунды, т.е. примерно на 7 - 8 порядков быстрее, чем это следует из таблицы. Причину этого мы обсудим ниже, когда будем рассматривать взаимодействие электрона со средой.

4.4 Вариационный метод нахождения стационарных состояний.

Ион водорода - это базовая модель для изучения квантовой природы химической связи и основ теории электронного переноса, поэтому проанализируем ее с помощью другого, широко используемого в квантовой теории, метода - вариационного метода, развитого в работах Ритца, Хиллерааса и др. Этот метод, в отличие от метода теории возмущений, позволяет находить энергию основного состояния возмущенной системы и в том случае, когда энергия возмущения не является малой величиной по сравнению с энергией невозмущенной системы. Суть вариационного метода состоит в следующем. Среднюю энергию системы можно вычислить по формуле (??)

$$\langle E \rangle = \int \psi^* H \psi dv. \quad (4.59)$$

Легко показать, что наименьшее собственное значение E_0 гамильтониана H в состоянии ψ и его среднее значение, вычисленное по (4.59), связаны неравенством

$$\langle E \rangle \geq E_0.$$

Очевидно, необходимо найти минимальное значение интеграла (4.59), т.к. оно будет наилучшим приближением к истинному собственному значению гамильтониана. Для этого надо выбрать пробную функцию ψ как функцию некоторых параметров таким образом, чтобы данный интеграл можно было вычислить точно. После этого энергия E становится функцией введенных параметров, например $E = E(\alpha, \beta)$, где α, β - выбранные параметры. Минимальное значение E как функции α, β должно приближаться к действительному значению основного состояния E_0 .

Основная трудность в этом методе состоит в выборе пробной функции. Здесь нет никаких рецептов и, в принципе, такая функция может быть любой. При ее выборе необходимо использовать всю доступную информацию о свойствах системы. Часто пробные функции подбирают таким образом, чтобы они хотя бы по форме напоминали решения

уравнения Шредингера без возмущения. Например, Хиллераас (1927 г.) с помощью вариационного метода определил энергию основного состояния атома гелия. В качестве пробной функции он выбрал функцию основного состояния атома водорода, заменив в ней заряд z некоторым эффективным зарядом z' , представлявшим собой неизвестный варьируемый параметр, который также надлежит определить из вариационной процедуры.

Модель иона молекулы водорода. Вернемся к нашей модельной системе и выберем в качестве пробной функции линейную комбинацию

$$\psi = \alpha\varphi_1 + \beta\varphi_2, \quad (4.60)$$

где α и β - параметры, а функции

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a), \\ \varphi_2 &= (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-|\vec{r} - \vec{R}|/a) \end{aligned} \quad (4.61)$$

представляют собой, как и выше (4.35), (4.36), функции основного состояния атома водорода, центрированные на первом и втором протонах, соответственно. Эти функции, как мы видели, определяют локализацию электрона на соответствующем протоне, при условии отсутствия другого.

Определим энергию системы $E(R)$ с помощью вариационной процедуры, а именно получим условия, обращающие в нуль вариацию интеграла⁸

$$\delta \int \psi^* [H - E(R)] \psi dv = 0. \quad (4.62)$$

Подставим (4.60) в (4.62) и проведем почленное интегрирование, тогда под знаком вариации у нас получится выражение, зависящее от параметров α и β . Варьируя, т.е. дифференцируя, это выражение сначала по α и приравнявая нулю получившееся выражение, а затем дифференцируя исходное выражение по β и приравнявая нулю результат, получим два алгебраических уравнения

$$\begin{cases} 2\alpha(\epsilon(R) + V_{11}) + \beta(2S\epsilon(R) + V_{12} + V_{21}) = 0, \\ \alpha(2S\epsilon(R) + V_{12} + V_{21}) + 2\beta(\epsilon(R) + V_{22}) = 0, \end{cases} \quad (4.63)$$

⁸ Данная процедура аналогично нахождению экстремума некоторой функции, когда мы приравняем нулю ее первую производную. Здесь мы имеем дело не с функцией, а с функционалом, поэтому условие нахождения экстремального значения формулируется иначе, чем для функции, но смысл остается тем же. О вариационном исчислении см., например, Л.Э. Эльсгольд. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1969. - 424 с.

где введены обозначения

$$\begin{aligned}
\epsilon(R) &= E(R) - E_0 - \frac{e^2}{R}, \\
V_{11} &= \int \varphi_1^* \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} \varphi_1 dv, \\
V_{22} &= \int \varphi_2^* \frac{e^2}{r} \varphi_2 dv, \\
V_{12} &= \int \varphi_1^* \frac{e^2}{r} \varphi_2 dv, \\
V_{21} &= \int \varphi_2^* \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} \varphi_1 dv, \\
S &= \int \psi_1^* \varphi_2 dv = \int \psi_2^* \varphi_1 dv.
\end{aligned}$$

Условие нормировки волновой функции (4.60)

$$\int |\psi|^2 dv = 1$$

в нашем случае принимает вид

$$\alpha^2 + 2\alpha\beta S + \beta^2 = 1. \quad (4.64)$$

Из условия нетривиальности решения системы (4.65), т.е. из равенства нулю ее главного определителя, получим алгебраическое уравнение, из которого определим значения энергии $E(R)$, соответствующие минимуму функционала (4.62). Затем из этой системы уравнений для найденных значений $E(R)$ определим, используя (4.64), параметры α и β .

Используя эллиптические координаты, для матричных элементов получим такие же выражения, что и выше (4.56). Принимая во внимание, что $V_{11} = V_{22}$ и $V_{12} = V_{21}$, представим систему уравнений (4.63) в виде

$$\begin{cases} \alpha(V_{11} + \epsilon) + \beta(V_{12} + S\epsilon) = 0 \\ \alpha(V_{12} + S\epsilon) + \beta(V_{11} + \epsilon) = 0 \end{cases} \quad (4.65)$$

Приравнивая нулю главный определитель этой системы, получим следующие выражения для энергий

$$\begin{aligned}
\epsilon_1 &= E_1(R) - E_0 - \frac{e^2}{R} = -\frac{V_{11} + V_{12}}{1 + S}, \\
\epsilon_2 &= E_2(R) - E_0 - \frac{e^2}{R} = -\frac{V_{11} - V_{12}}{1 - S}.
\end{aligned} \quad (4.66)$$

Далее, подставив выражение ϵ_1 в любое уравнение системы (4.66), получим, что

$$\alpha = \beta,$$

а используя условие нормировки (4.64), определим α

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}.$$

Волновая функция нашей модельной системы (4.60) принимает вид, аналогичный (4.46)

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\psi_1 + \psi_2) \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{\hbar}t\right).$$

Аналогично для энергии ϵ_2 получим $\alpha = -\beta$, где $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$ и соответствующая волновая функция имеет такой же вид, как (4.47)

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\psi_1 - \psi_2) \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{\hbar}t\right).$$

Состояния ψ_I и ψ_{II} , также как и (4.46), (4.47), являются стационарными.

Выпишем явный вид энергии $E_1(R)$, отсчитывая энергию от значения собственной энергии атома водорода E_0 , т.е. полагая $E_1(R) \equiv E_1(R) - E_0 = \epsilon_1 + \frac{e^2}{R}$. Эта энергия соответствует состоянию ψ_I

$$E_1(R) = E_0 + \frac{e^2}{R} \frac{(1+\rho)e^{-2\rho} + \left(1 - \frac{2}{3}\rho^2\right)e^{-\rho}}{1 + \left(1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2\right)e^{-\rho}}. \quad (4.67)$$

который совпадает с выражением, полученным выше (ср. с $E_1(R)$ из (4.57)).

При $\rho = 2,5$ данная функция имеет минимум и состояние с энергией E_1 является устойчивым. Волновая функция ψ_I этого состояния называется связывающей орбиталью. Минимум энергии соответствует межядерному расстоянию $R_m = \rho a_0 \approx 1,32 \text{ \AA}$. Экспериментальное же значение $R_m = 1,08 \text{ \AA}$. [?]. Это расхождение обусловлено грубостью данной вариационной процедуры. Согласие с экспериментом значительно улучшается, если в пробной функции (4.60), наряду с вариационными параметрами α и β , ввести третий параметр - эффективный заряд z^* ядер молекул.

Значение энергии в минимуме $E_1(R_m) = -0,9 \text{ эВ}$. По своему смыслу она должна быть равна энергии диссоциации иона молекулы водорода на

протон и атом водорода, однако экспериментальное значение в три раза больше (2,65 эВ). Это расхождение также обусловлено грубостью метода расчета. Тем не менее полученные результаты можно использовать для качественного понимания природы химической связи. В состоянии ψ_I плотность электронного облака максимальна в области пространства между ядрами и система является устойчивой (рис.12.2В).

В противоположность этому энергия E_{II} , соответствующая состоянию ψ_{II} , не имеет минимума и возрастает при уменьшении расстояния между ядрами. Это состояние не устойчиво и функция ψ_{II} называется антисвязывающей орбиталью. В этом состоянии электронная плотность сосредоточена в областях пространства вне межядерного промежутка, что и приводит к отталкиванию частей системы (рис.12.2Г).

Глава 5

Теория излучения и атомные спектры

Глава 6

Спин

Глава 7

Дополнение

7.1 Исторические этюды

7.1.1 Биографическая справка

Джон Уильям Рэлей (Стретт) (12.11.1842 - 30.06.1919) – английский физик, член Лондонского королевского общества с 1873 г., а в период с 1905 г. по 1908 г. был его президентом. После смерти отца в 1873 г. унаследовал титул лорда Рэлея. В 1871 г. в своем родовом имении в Терлинзе оборудовал собственную лабораторию. В период с 1879 по 1884 г. был профессором и директором Кавендишской лаборатории. С 1887 по 1905 г. был профессором Королевского института в Лондоне. Джеймс Хопвуд Джинс (11.09.1877 - 16.09.1946) – английский физик и астрофизик, с 1906 г. член Лондонского королевского общества. В период с 1905 по 1909 г. – профессор Принстонского университета, с 1923 по 1944 был научным сотрудником обсерватории Маунт Вильсон (США), в периоды с 1924 по 1929 г. и с 1934 по 1939 г. являлся профессором Королевского института в Лондоне.

Пауль Эренфест (18.01.1880 - 25.09.1933) - физик-теоретик. Родился в Вене и в 1904 г. окончил Венский университет. В 1907 г. переехал в Петербург, где работал в Политехническом институте и вел теоретический семинар, который организовал у себя на дому. С 1912 г. был профессором Лейденского университета.

Вильгельм Вин (13.01.1864 - 30.08.1928) – немецкий физик, член Берлинской АН, Нобелевский лауреат (1911).

Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (23.04.1858 - 04.10.1947) – немецкий физик-теоретик, основоположник квантовой теории, в 1894 г. стал членом Берлинской Академии Наук, а в период с 1912 по 1938 г. являлся ее постоянным секретарем.

Альберт Эйнштейн (14.03.1879 - 18.04.1955) – физик-теоретик, один из создателей современной физики. Родился в немецком городе Ульме, затем переехал в Швейцарию, где в 1900 окончил Цюрихский политехникум. С 1902 по 1908 г. работал экспертом в патентном бюро в Берне. С 1909 по 1913 г. был профессором Цюрихского политехникума, а с 1914 по 1933 г. – профессор Берлинского университета и директор Института физики. После прихода к власти фашистов подвергся преследованиям и был вынужден покинуть Германию. В 1933 г. переехал в США, где работал до конца жизни в Принстонском институте перспективных исследований.

Артур Холли Комптон (10.09.1892 - 15.03.1962) - американский физик, с 1927 г. являлся членом Национальной Академии Наук.

Луи де Бройль (15.07.1892 - ?) - французский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики, в 1933 г. стал членом Парижской Академии Наук, а в период с 1942 по 1975 г. был ее постоянным секретарем.

Клинтон Джозеф Дэвиссон (22.10.1881 - 1.02.1958) - американский физик, член Национальной АН. Лестер Халберт Джермер (10.10.1896 - 03.10.1971) - американский физик, член Американской академии искусств и наук.

Эрнест Резерфорд (30.08.1871 - 19.20.1937) – английский физик, основоположник ядерной физики, с 1903 г. член Лондонского королевского общества, а в период с 1925 по 1930 г. его президент. В период с 1895 по 1898 г. работал в Кавендишской лаборатории под руководством Дж. Дж. Томсона. С 1919 г. профессор Кембриджского университета и директор Кавендишской лаборатории.

Нильс Хендрик Давид Бор (07.10.1885 - 18.11.1962) – выдающийся датский физик-теоретик, один из создателей современной физики, с 1917 г. член Датского королевского общества, а с 1939 г. его президент. В период с 1911 по 1912 г. работал в Кембридже у Дж. Дж. Томсона, а в период с 1912 по 1923 г. - в Манчестере у Э. Резерфорда. С 1916 г. профессор Копенгагенского университета. В 1920 г. стал директором созданного им Института теоретической физики, который стал международным центром физиков-теоретиков (Институт Нильса Бора).

Вальтер Ритц (22.02.1878 - 07.07.1909) – швейцарский физик-теоретик и математик. Предложил вариационный метод решения экстремальных задач - вариационный метод Ритца.

Джеймс Франк (26.07.1882 - 21.05.1964) – немецкий физик. В период с 1921 по 1934 г. был профессором Геттингенского университета и директором Физического института. В 1935 г. эмигрировал в США, где с 1935 по 1938 был профессором университета Дж. Гопкинса, а с 1938 по 1947 г. –

профессором Чикагского университета. Густав Людвиг Герц (22.07.1887 - 30.10.1975) – немецкий физик, член АН ГДР. Племянник Генриха Герца. С 1945 по 1954 г. работал в СССР. С 1954 по 1962 г. являлся профессором и директором института Лейпцигского университета.

Вильгельм Конрад Рентген (27.03.1845 - 10.02.1923) – немецкий физик-экспериментатор, чл.-кор. Берлинской АН. Первый среди физиков нобелевский лауреат (1901 г.)

Генрих Рудольф Герц (22.02.1857 - 01.01.1894) – немецкий физик, чл.-кор. Берлинской АН. С помощью предложенного им генератора экспериментально доказал существование электромагнитных волн, распространяющихся в свободном пространстве, что имело большое значение для признания теории Максвелла.

Густав Роберт Кирхгоф (12.03.1824 - 17.10.1887) – немецкий физик, член Берлинской АН. Работы посвящены электричеству (правила Кирхгофа), оптике (спектральный анализ), открыл элементы цезий (1860) и рубидий (1861), открыл обращение спектров и объяснил природу фраунгоферовых линий.

Йозеф Стефан (24.03.1835-07.01.1893) – австрийский физик, член Австрийской АН. Директор и ректор Института экспериментальной физики Венского университета. Разработал теорию диффузии газов. Изучал теплопроводность газов.

Людвиг Больцман (20.02.1844 - 05.09.1906) – австрийский физик-теоретик, один из основоположников классической статистической физики, член Австрийской АН. Высказал эргодическую гипотезу, вывел основное кинетическое уравнение идеальных газов, связал энтропию системы с вероятностью ее состояния и доказал статистический характер второго начала термодинамики, сформулировал H - теорему, из термодинамических соображений вывел существование давления света.

Хендрик Антон Лоренц (18.07.1853 - 04.02.1928) – нидерландский физик-теоретик, создатель классической электронной теории, член Нидерландской АН, Нобелевский лауреат. Основываясь на теории Максвелла - Герца, создал классическую теорию электромагнитных явлений, базирующуюся на анализе движения дискретных электрических зарядов, т.е. ввел в учение об электричестве атомистику. Вывел формулу, связывающую диэлектрическую проницаемость с плотностью диэлектрика, и зависимость показателя преломления вещества от его плотности (формула Лоренца - Лорентца), дал выражение для силы, действующей на движущийся заряд в электромагнитном поле (сила Лоренца), предсказал явление расщепления спектральных линий в сильном магнитном поле, для объяснения опыта Майкельсона - Морли выдвинул гипотезу о сокращении размеров тел в направлении их движения (сокращение Лоренца -

Фитцджеральда), вывел преобразования координат - преобразования Лоренца, получил формулу зависимости массы электрона от скорости и многое другое.

Вильгельм Людвиг Франц Гальвакс (09.07.1859 - 20.06.1922) - немецкий физик экспериментатор. Показал, что металлическая пластинка при облучении коротким ультрафиолетовым излучением заряжается положительно.

Аугусто Риги (27.08.1850 - 08.06.1921) - итальянский физик, член Академии деи Линчей. Открыл магнитный гистерезис, наблюдал внешний фотоэффект не только у металлов, но и у диэлектриков, создал фотоэлемент и предложил этот термин.

Александр Григорьевич Столетов (29.07.1839 - 14.05.1896) – русский физик. Профессор Московского университета, был инициатором создания физического института при Московском университете. Работы посвящены электромагнетизму, оптике и молекулярной физике. Открыл и подробно исследовал явление внешнего фотоэффекта. Создал первый фотоэлемент, основанный на внешнем фотоэффекте, изучил инерционность фототока, обнаружил фототок насыщения.

Вальтер Боте (08.01.1891-08.02.1957) - немецкий физик, один из пионеров ядерной физики. Разработал в 1924 г. метод совпадений, получивший широкое применение и обусловивший много открытий (Нобелевская премия, 1954). Этот метод был использован для экспериментального доказательства выполнения законов сохранения энергии и импульса в индивидуальном акте рассеяния фотона на электроны в комптон-эффекте.

Ханс Вильгельм Гейгер (30.09.1882-24.09.1945) - немецкий физик-экспериментатор, член Берлинской АН. Изобрел счетчик Гейгера, в опытах Резерфорда по рассеянию α -частиц обнаружил частицы, отклоняющиеся на 90° и более от первоначального направления, что сыграло решающую роль в открытии Резерфорда.

Вальтер Эльзассер (20.03.1904-?) - физик и геофизик, работы посвящены ядерной физике и физике Земли.

Макс Борн (11.12.1882-05.01.1970) - немецкий физик-теоретик, один из пионеров квантовой теории. Дал статистическую интерпретацию волновой функции, ввел в квантовую теорию понятие оператора и многое другое.

7.1.2 Опыты Эренхафта

Австрийский физик Эренхафт занимался поисками магнитного монополя. Он наблюдал движение железных пылинок в магнитном поле. Когда пылинки облучались сильным лучом света, ее движение изменялось та-

ким образом, как если бы свет выбивал с ее поверхности магнитный заряд. Опыт не нашел объяснения (1987 г.) Результаты опыта Эренхафта были подтверждены другими независимыми исследователями.

Почему электрический заряд является дискретным? П. Дирак искал ответ на этот вопрос, но не нашел.

7.1.3 Опыты Лауренса и Бимса

Лауренс и Бимс (ранее 1930 г.)¹ пытались разбить квант света на две части при помощи затвора Керра, который срабатывал за время $\tau \approx 10^{-9}$ с. Если бы световая волна была непрерывной, как это следует из классических представлений, то для определенных интенсивностей² света время прохождения полного кванта энергии было бы значительно больше, чем 10^{-9} с. Следовательно, можно было бы ожидать, что затвор разобьет квант света на более мелкие части. Опыт, однако, дал отрицательный результат. Отсюда возникла гипотеза, что квант света является неделимой порцией энергии.

Неудачными оказались также все попытки обнаружить непрерывный характер передачи энергии. Следовательно, переход кванта из одной системы в другую является дискретным процессом. Дискретность кванта энергии и дискретность процесса передачи энергии связаны между собой. Поэтому нельзя считать, что в процессе передачи кванта энергии система переходит через последовательность промежуточных состояний, в которых энергия меняется непрерывно. Квантовый процесс - это дискретный акт и он является одним из основных свойств нашего мира. Его нельзя описать с помощью каких-то других процессов. Его можно назвать элементарным процессом.

Существенное отличие квантовых законов от классических состоит в том, что классическая теория всегда имеет дело с непрерывно изменяющимися величинами, а в квантовой механике мы имеем дело с прерывными, дискретными процессами. Другое различие между классической и квантовой теориями состоит в том, что классическая теория полностью определяет связь между переменными в любой момент времени, т.е. имеет место механический (лапласовский) детерминизм, а квантовые законы определяют только вероятность событий по заданным начальным условиям.

¹Источник- Д. Бом Квантовая теория. М.: ГИФМЛ. 1961. - 728 с. (с. 40)

²Интенсивность электромагнитной волны $I = \frac{c}{4\pi} E^2$. Следовательно, если затвор имеет площадь S , то за время τ через него пройдет порция энергии $w = I\tau S$. Таким образом, если $I < \frac{h\nu}{\tau S}$, то за время τ через затвор пройдет энергия меньшая энергии кванта света данной частоты. (*Мое примечание*)

Мое замечание. Как объяснить с точки зрения неделимости кванта света эффект Комптона? При рассеянии энергия кванта меняется, он часть своей энергии отдает электрону. Тот же или другой квант света мы имеем после акта рассеяния? Если тот же, то это означает, что мы можем делить кванты, отрывая от них кусочки энергии. Эти соображения Бом привел для иллюстрации необходимости введения дискретности в описание элементарных процессов, однако, вопрос относительно делимости кванта света остается.

Оглавление

1	Возникновение квантовых представлений	1
1.1	Введение	1
1.2	Корпускулярно-волновой дуализм	4
1.2.1	Проблема излучения абсолютно черного тела	4
1.2.2	Фотоэффект	13
1.2.3	Эффект Комптона	15
1.2.4	Гипотеза де-Бройля и ее экспериментальное под- тверждение	18
1.3	Теория Бора	20
1.3.1	Вопросы и задачи	27
1.4	Волновой пакет и гипотеза де Бройля	28
1.4.1	Волновой пакет	28
1.4.2	Расплывание волнового пакета	33
1.4.3	Вопросы и задачи	37
2	Математический аппарат квантовой механики и его фи- зическое содержание	38
2.1	Уравнение Шредингера	38
2.1.1	Различные формы уравнения движения материаль- ной точки в классической механике.	38
2.1.2	Волновая и геометрическая оптика. Уравнение эй- кононала.	41
2.1.3	Оптико - механическая аналогия.	43
2.1.4	Уравнение Шредингера.	43
2.2	Физический смысл волновой функции	45
2.2.1	Уравнение непрерывности	45
2.2.2	Плотность и ток вероятности	47
2.2.3	Принцип суперпозиции состояний	49
2.3	Линейные операторы в квантовой механике	50
2.3.1	Самосопряженные операторы	50

2.3.2	Собственные функции и собственные значения операторов	57
2.4	Соотношение неопределенностей	69
2.4.1	Условия, при которых несколько физических величин могут иметь определенные значения в одном состоянии	69
2.4.2	Соотношение неопределенностей Гейзенберга	70
3	Решение уравнения Шредингера для простых систем	73
3.1	Стационарные состояния квантовых систем.	73
3.2	Туннельный эффект.	76
3.2.1	Квазиклассическое приближение. Формула Гамова.	76
3.2.2	Расчет прозрачности потенциальных барьеров различной формы: прямоугольной, треугольной, параболической.	82
3.3	Прямоугольные потенциалы	85
3.3.1	Прямоугольная ступенька	91
3.4	Гармонический осциллятор.	93
3.5	Движение частицы в центрально-симметричном поле	99
3.5.1	Теория углового момента	100
3.5.2	Квантовый ротатор	104
3.5.3	Атом водорода.	108
4	Приближенные методы решения уравнения Шредингера	117
4.1	Стационарная теория возмущений.	117
4.2	Нестационарная теория возмущений - теория переходов.	123
4.3	Модель иона молекулы водорода. Природа химической связи.	129
4.4	Вариационный метод нахождения стационарных состояний.	140
5	Теория излучения и атомные спектры	145
6	Спин	146
7	Дополнение	147
7.1	Исторические этюды	147
7.1.1	Биографическая справка	147
7.1.2	Опыты Эренхафта	150
7.1.3	Опыты Лауренса и Бимса	151