Глава 8. Элементы квантовой механики

Задачи атомной физики решаются методами квантовой теории, которая принципиально отличается от классической механики.

Решение задачи о движении тела макроскопических размеров основано на применении второго закона Ньютона. Если известны силы, действующие на тело, то сначала мы находим его ускорение, затем — траекторию, после чего — все параметры движения. Но в масштабах атомов понятие траектории теряет свой смысл. Своё значение сохраняют так называемые интегралы движения. К ним относятся, в первую очередь, энергия, импульс, момент вращения и чётность. В квантовой теории эти величины определяются сразу, минуя этап вычисления траектории.

В основе расчётов лежит уравнение Шредингера. Решив его, мы находим набор энергетических уровней, который реализуется в заданном потенциале, а также получаем информацию статистического характера о возможном положении частицы.

8.1. Уравнение Шредингера

Уравнение Шредингера, как законы Ньютона и уравнения Максвелла, вывести нельзя. Оно основано на анализе экспериментальных данных и в масштабах атомов описывает волновые свойства частиц. Покажем связь уравнения Шредингера с волновым пакетом. Для этого запишем уравнение волнового пакета:

$$\Psi(x,t)=\int_{-\Delta k}^{\Delta k} B\cdot\exp\left[i\left(kx-\omega t\right)\right]dk,$$

где B — амплитуда. Будем считать, что величина B как функция k равна нулю при $k < -\Delta k$ и $k > \Delta k$. Тогда областью интегрирования становится вся числовая ось. Вспоминая соотношения де Бройля-Эйнштейна (формулы (2.1) и (2.1a) первой главы), приходим к новой записи выражения для волнового пакета

$$\Psi(x,t)=\int A\cdot\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(px-Et\right)\right]dp, \tag{1.1}$$

где

$$A=\frac{B}{\hbar}.$$

Продифференцируем (1.1) по времени:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\int E(p)\cdot A\cdot\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(px-Et\right)\right]dp. \tag{1.2}$$

Появлению энергии в подынтегральной функции соответствует оператор дифференцирования

$$E\rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}.$$

Его называют *оператором энергии*. Импульс, в свою очередь, связан с оператором

$$p\rightarrow\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial x},$$

в чём можно убедиться, дифференцируя (1.1) по x:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \int p \cdot A \cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}\big(px - Et\big)\right] dp.$$

Мы рассматриваем нерелятивистскую частицу в отсутствие внешних полей, следовательно, ее энергия равна $p2/2m$. Ей можно сопоставить оператор двойного дифференцирования по координате:

(1.3) $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \int \frac{p^2}{2m} \cdot A \cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}\big(px - Et\big)\right] dp,$$

откуда

$$T = \frac{p^2}{2m} \to \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

Вычитая (1.3) из (1.2), получим

$$i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \int A\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) \cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}\big(px - Et\big)\right] dp.$$

Всё подынтегральное выражение вместе с разностью $E - p^2/2m$ равно нулю. Следовательно,

(1.4) $$i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}.$$

Мы вывели одномерное уравнение Шредингера для свободной частицы. Теперь учтём возможное присутствие внешних полей:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} + U,$$

Здесь $U = U(x, t)$ — потенциальная энергия, зависящая только одной координаты. Вообще говоря, она может также меняться со временем. Соответственно, приходим к одномерному уравнению Шредингера:

(1.5) $$i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U\Psi.$$

Обобщение на случай трёх измерений сводится к замене производной по x оператором Лапласа:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \to \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta.$$

Уравнение Шредингера с потенциалом, зависящим от всех трёх координат, имеет вид

(1.6) $$i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(\mathbf{r}, t)\Psi.$$

Вектору импульса в трёхмерном случае соответствует оператор градиента:

$$\nabla = \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z},$$

где $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ и $\mathbf{e}_z$ — единичные векторы в направлении координатных осей. В процессе вывода мы использовали следующие соотношения между физическими величинами и операторами:

$$\begin{cases} E & \to & i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t}, \\ \mathbf{p} & \to & \dfrac{\hbar}{i} \nabla, \\ T = \dfrac{p^2}{2m} & \to & -\dfrac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\dfrac{\hbar^2}{2m} \Delta. \end{cases}$$

Оператор принято отмечать «шляпкой». Например, оператор, отвечающий физической величине G, обозначается как $\widehat{G}$. В квантовой механике вводится оператор энергии, или оператор Гамильтона

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U. \tag{1.7}$$

Он позволяет записать уравнение Шредингера следующим образом:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \widehat{H} \Psi. \tag{1.8}$$

Уравнение Шредингера содержит мнимую единицу i, следовательно, его решение должно быть комплексным. Этим оно отличается от волнового уравнения в классической механике. В качестве примера рассмотрим одномерный случай. Классическое уравнение

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \tag{1.9}$$

позволяет работать отдельно с действительной и мнимой частями Ψ, каждая из которых подчиняется одному и тому же уравнению. В самом деле, если

$$\Psi = u + iv, \tag{1.10}$$

где u и v — действительные функции, то уравнению (1.9), которое мы теперь запишем в виде

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + i \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + ic^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$$

равносильна система одинаковых уравнений, каждое из которых совпадает с исходным:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \dfrac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \\ \dfrac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c^2 \dfrac{\partial^2 v}{\partial x^2}. \end{cases}$$

Действительная и мнимая части Ψ разделились. Мы убедились, что в классическом случае нет принципиальной необходимости в комплексном представлении (хотя оно часто используется для удобства вычислений). Для уравнения Шредингера это не так. Разложение (1.10) вставим теперь в уравнение (1.4):

$$i\hbar \frac{\partial u}{\partial t} - \hbar \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - i\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}.$$

Этому уравнению эквивалентна система

$$\begin{cases} \hbar \dfrac{\partial u}{\partial t} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \\ \hbar \dfrac{\partial v}{\partial t} = \dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \end{cases}$$

в которой переменные u и v связаны друг с другом.

Структура уравнения Шредингера

Левая часть		Правая часть
(E)	=	(T) + U)

показывает, что оно отображает закон сохранения энергии.

Уравнение Шредингера определяет зависимость волновой функции от времени и от координат. Как второй закон Ньютона описывает траекторию частицы, так уравнение Шредингера описывает эволюцию волновой функции.

Выход в комплексную плоскость является следствием требования, чтобы волновая функция в любой момент времени полностью определялась её начальным значением. Следовательно, уравнение Шредингера должно содержать только первую производную волновой функции по времени, но не вторую. Если ограничиться гармоническими функциями в действительной области, то волновое уравнение обязано содержать вторую производную. В самом деле, однократное дифференцирование переводит синус в косинус и наоборот. Но колебания могут быть описаны экспонентой с комплексным показателем. Её важное свойство заключается в том, что первая производная функции возвращает нас к ней самой:

$$\frac{d}{dt}\exp(i\omega t) = i\omega \cdot \exp(i\omega t).$$

Перейдём к обсуждению физического смысла волновой функции.

2.1. Волновая функция

Выкладки предыдущего раздела мы проводили, используя представление классической механики о волновом пакете. В уравнении Шредингера функция Ψ ($\mathbf{r}$, t) приобретает новый смысл. Она называется **волновой функцией** и описывает уже не суперпозицию колебаний, но состояние реальной частицы. Перечислим основные свойства волновой функции.

Волновая функция как вероятность

В квантовой механике вся информация о частице содержится в её волновой функции. С учётом соотношения неопределённостей, эта информация носит вероятностный характер. А именно, квадрат модуля волновой функции пропорционален вероятности W найти частицу в данной точке в заданный момент времени:

$$W(\mathbf{r},t) \propto \left|\Psi(\mathbf{r},t)\right|^2 = \Psi^* \cdot \Psi. \tag{2.1}$$

Здесь звёздочка означает комплексное сопряжение. В большинстве задач, которые нам встретятся в дальнейшем, имеет место точное равенство:

$$W(\mathbf{r},t) = \left|\Psi(\mathbf{r},t)\right|^2. \tag{2.2}$$

Выбор между (2.1) и (2.2) определяется степенью локализации частицы в пространстве. Если вероятность найти частицу в удалённых точках исчезающе мала, то интеграл

$$\int \left|\Psi\right|^2 d\mathbf{r}, \tag{2.3}$$

взятый по всему пространству, сходится. В конечном итоге именно это и делает возможным равенство (2.2). Наоборот, свободно движущаяся частица может быть обнаружена в любой точке. Интеграл (2.3) для её волновой функции расходится и, следовательно, $|\Psi|^2$ не может служить вероятностью никакой величины. В этом случае справедливо отношение

$$\frac{\left|\Psi(\mathbf{r}_1,t)\right|^2}{\left|\Psi(\mathbf{r}_2,t)\right|^2} = \frac{W(\mathbf{r}_1,t)}{W(\mathbf{r}_2,t)}, \tag{2.4}$$

которое является следствием (2.1). Ниже нам неоднократно будут встречаться волновые функции, модуль которых не стремится к нулю при удалении от начала координат, либо убывает слишком медленно. Хотя для таких функций не имеет смысла (2.2), тем не менее, отношение значений W в двух разных точках пространства равно отношению вероятностей обнаружить там частицу.

Принцип суперпозиции

Уравнение Шредингера линейно относительно волновой функции. Следовательно, любая линейная комбинация

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$$

его решений Ψ_1 и Ψ_2 также является его решением.

Таким образом, линейная комбинация волновых функций обязательно описывает некоторое состояние частицы (или системы частиц). В частности, при $C_2 = 0$ получаем, что решение уравнения Шредингера, известно с точностью до постоянного множителя.

Нормировка

Вероятность W по своему смыслу должна удовлетворять условию нормировки

$$\int W(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} = 1. \tag{2.5}$$

Если частица совершает своё движение в ограниченной области, то, согласно предыдущему разделу, существует интеграл:

$$(2.6)\qquad \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\cdot\Psi(\mathbf{r},t)d\mathbf{r}=C.$$

При выполнении последнего равенства волновая функция может быть преобразована так, чтобы условие

$$(2.7)\qquad \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\cdot\Psi(\mathbf{r},t)d\mathbf{r}=1$$

имело место даже в том случае, когда константа C не равна единице. А именно, условию (2.7) удовлетворяет функция

$$\Phi=\frac{\Psi}{\sqrt{C}}.$$

Согласно сказанному в предыдущем разделе, обе эти функции описывают одно и то же состояние. Процесс перехода от Ψ к Φ называется нормировкой, а функция Φ — нормированной волновой функцией.

8.3 Ток вероятности

В газодинамике известно уравнение непрерывности для потока вещества

$$(3.1)\qquad \frac{\partial\rho}{\partial t}+\operatorname{div}\mathbf{j}=0,$$

где ρ — плотность, а

$$(3.2)\qquad \mathbf{j}=\rho\mathbf{v}$$

поток вещества, движущегося со скоростью $\mathbf{v}$. Оно справедливо в том случае, если нет источников и стоков частиц. Аналогичное соотношение

$$(3.3)\qquad \frac{\partial W}{\partial t}+\operatorname{div}\mathbf{S}=0$$

можно вывести и для плотности вероятности W. Сначала проведём расчёты для одномерного случая. Для определения вектора тока вероятности $\mathbf{S}$ воспользуемся уравнением Шредингера (1.4) для свободной частицы. Запишем его также для комплексно–сопряжённой волновой функции:

$$(3.4)\qquad \frac{\partial\Psi^*}{\partial t}=\frac{\hbar}{2mi}\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}.$$

Так как

$$\frac{\partial W}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^*\Psi\right)=\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}+\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t},$$

то, подставляя сюда выражения (1.4) и (3.4) для производных по времени от Ψ и Ψ*, находим

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\hbar}{2mi}\left(\Psi\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} - \Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) = $$

$$= \frac{\hbar}{2mi}\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} - \Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right).$$

Последнее уравнение представляет собой аналог одномерного уравнения непрерывности, если поток вероятности принять равным

$$S = \frac{\hbar}{2mi}\left(\Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi\frac{\partial \Psi^*}{\partial x}\right). \tag{3.5}$$

Обобщение на случай трёх измерений даёт уравнение непрерывности (3.3) с дивергенцией вектора

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2mi}\left(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*\right). \tag{3.6}$$

Физический смысл определённого таким образом потока вероятности **S** можно выяснить, вычислив его для свободной частицы, то есть, для волновой функции вида

$$\Psi = C\exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right).$$

Производная $\dfrac{d\Psi}{dx}$ выражается через Ψ:

$$\frac{d\Psi}{dx} = C\frac{ip}{\hbar}\exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) = \frac{ip}{\hbar}\Psi. \tag{3.7}$$

Аналогично вычисляем производную от комплексно сопряжённой функции:

$$\frac{d\Psi^*}{dx} = -\frac{ip}{\hbar}\Psi^*. \tag{3.7a}$$

Подставляя (3.7) и (3.7a) в (3.5), получаем

$$S = \frac{p}{m}\Psi\Psi^* = vW.$$

Нетрудно убедиться, что в трёхмерном случае мы приходим к формуле

$$\mathbf{S} = W\mathbf{v}. \tag{3.8}$$

Она полностью аналогична (3.2), где роль плотности выполняет плотность вероятности W, а вместо потока массы **j** надо подставить вектор **S**.

Поток вероятности равен нулю в случае действительной волновой функции. Следовательно, последняя описывает финитное движение, то есть, движение в ограниченной области пространства.

8.4 Операторы физических величин

В этом разделе мы соберём вместе явные выражения для самых важных для нас операторов. Оператор энергии сводится к дифференцированию по времени:

$$(4.1)\qquad \widehat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t},$$

а оператор проекции импульса на одну из координат — к дифференцированию по этой координате:

$$(4.2)\qquad \widehat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}.$$

Аналогичные формулы справедливы для проекций момента на две другие оси, а в трёхмерном случае вектор импульса выражается через оператор градиента:

$$(4.3)\qquad \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i}\nabla.$$

При формировании операторов можно пользоваться соотношениями между классическими величинами. Так, оператор кинетической энергии $\widehat{T}$ с помощью соотношения

$$T = \frac{p^2}{2m}$$

выражается посредством оператора Лапласа:

$$(4.4)\qquad \widehat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta.$$

В отсутствие внешних полей полная энергия частицы равна её кинетической энергии:

$$E = T.$$

В квантовой механике этому факту соответствует уравнение Шредингера для свободной частицы:

$$\widehat{E} = \widehat{T}.$$

или

$$(4.5)\qquad i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi.$$

Последняя формула является обобщением (1.4) на случай трёх измерений.

Оператор координаты сводится к простому умножению на эту координату. То же самое справедливо и для оператора, представляющего любую функцию координат. Например,

$$(4.6)\qquad \hat{x}^n = x^n,\quad \hat{U} = U(\mathbf{r}).$$

В последующих разделах мы познакомимся с оператором момента вращения.

С математической точки зрения уравнения квантовой механики сводятся к линейной задаче на собственные значения с заданными граничными условиями.

(4.7) $$\hat{G}\Psi_i = G_i \cdot \Psi_i.$$

Здесь Ψ_i — собственные функции, а G_i — собственные значения оператора $\hat{G}$. Физический смысл (4.7) заключается в следующем. **В результате измерения можно обнаружить только те значения физической величины, которые входят в спектр собственных значений её оператора**.

Спектр собственных значений может быть как **дискретным**, так и **непрерывным**. Например, непрерывным является спектр импульса свободной частицы. Покажем это для одномерного случая. Вычислим собственное значение p проекции импульса на ось x:

(4.8) $$\hat{p}_x\Psi = p\Psi,$$

или

(4.9) $$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial x} = p\Psi.$$

Решение последнего уравнения

(4.10) $$\Psi = C\exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right)$$

в комплексной форме выражает «мгновенную фотографию» плоской монохроматической волны, распространяющейся вдоль оси x. Не удивительно, что мы получили именно такое решение, так как мы исходили из представления плоских волн при получении уравнения Шредингера. Временну́ю часть волновой функции мы установим позже.

Отметим важную особенность функции (4.10): квадрат её модуля равен константе $|C|^2$. Следовательно, свободно летящая частица с равной вероятностью может находиться в любой точке пространства. Как уже было сказано в разделе (2.1), такую функцию невозможно нормировать приведённым там способом. Таким образом, она представляет собой пример волновой функции, квадрат модуля которой пропорционален вероятности в смысле (2.4), но не имеет места (2.1).

Среднее значение.

В этом разделе мы с самого начала предполагаем, что волновая функция квадратично интегрируема, то есть существует интеграл (2.6). Как известно из математики, среднее значение $\langle f \rangle$ функции координат $f(x)$ определяется с помощью вероятности $W(x)$ как

$$\langle f \rangle = \int W(x) f(x) dx.$$

Для операторов, зависящих только от координат, это определение без всяких изменений переносится в квантовую механику. Нужно только вместо вероятности написать квадрат модуля волновой функции:

(4.11) $$\langle f \rangle = \int \Psi^*(x) \cdot f(x) \cdot \Psi(x)\, dx.$$

Здесь интегрирование ведётся по всей области изменения аргумента x.

В общем случае, когда физическая величина G не является функцией координат (например, импульс), её среднее значение определяется как

$$(4.12) \qquad \langle G \rangle = \int \Psi^*(x) \cdot \hat{G} \Psi(x)\, dx.$$

Подынтегральная функция состоит из двух сомножителей: $\Psi^*(x)$ и $\hat{G}\Psi(x)$ — результата воздействия оператора $\hat{G}$ на функцию $\Psi(x)$. Формула (4.11) является частным случаем (4.12), когда $\hat{f}(x) = f(x)$.

Пусть система находится в определённом состоянии, соответствующем собственному значению G_i и собственному вектору — волновой функции Ψ_i. Если физическую величину G усреднять с помощью функции Ψ_i, то среднее значение $\langle G \rangle$ равно G_i. В этом легко убедиться, подставив (4.7) в (4.12).